

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Modificação Química do Amido de Mandioca e Blendagem com Poliéster Biodegradável

Autora: Patrícia Moreira Guerra

Orientadora: Profa. Dra. Lucia H. Innocentini Mei

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Agosto – 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

	Guerra, Patrícia Moreira
G937m	Modificação química do amido de mandioca e blendagem com poliéster biodegradável / Patrícia Moreira Guerra. - Campinas, SP: [s.n.], 2010.
	Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei.
	Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Poliéster. 2. Amido. 3. Fécula de mandioca. 4. Biocompatibilidade. 5. Plástico biodegradável. I. Mei, Lucia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Chemical modification of cassava starch and blending with polyester biodegradable

Palavras-chave em Inglês: Polyester, Amylum, Cassava starch, Biocompatibility, Biodegradable plastics

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Farayde Matta Fakhouri, Rose Marry Araújo Gondim Tomaz

Data da defesa: 16/08/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por PATRÍCIA MOREIRA GUERRA e aprovada em 16 de Agosto de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei



Profa. Dra. Farayde Matta Fakhouri



Profa. Dra. Rose Marry Araújo Gondim Tomfaz

FOLHA DE VERSÃO FINAL

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Lucila Helena Innocentini Mei

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me permitido chegar até aqui.

À profa. Dra. Lucia Mei, que sempre me orientou com amizade e incentivo.

À Farayde e a Katlen pela participação nesse trabalho.

Ao Jesus pela formidável performance nas pesquisas, o que muito me incentivou.

Aos amigos do grupo de Biomateriais: Thiago, Larissa, Déborah, Sílvia, Karen, Celso, Maria, Mathews, Daniel, Pilar, Almenar, Ívi.

Aos demais amigos do DTP: Allan, Hildo, João, Mariana, Paulo, Victor, Rosemeire.

À Teresa, Fernando, Alexandre, Edgar, Everton, Mara, Kelly, Disney, Cleverson e demais funcionários da Faculdade de Engenharia Química.

À BASF pelo fornecimento da matéria-prima.

À todos meu muito obrigado.

RESUMO

Os plásticos derivadas do petróleo, embora ainda sejam amplamente empregados no setor de embalagens, por apresentarem propriedades industriais desejáveis e custo relativamente baixo, causam um imenso impacto ambiental, indesejável em tempos em que as políticas sustentáveis são tão priorizadas. Isso se deve ao fato dos mesmos não serem capazes de se degradar num período considerado satisfatório. Uma alternativa para esse problema é o desenvolvimento de blendas baseadas em polímeros biodegradáveis, como é o caso dos poliésteres biodegradáveis e do amido de mandioca, sendo este último amplamente empregado nas formulações biodegradáveis pelo fato de ser uma matéria-prima de fonte renovável, barata e bastante abundante. No entanto, essas blendas apresentam como desvantagem a baixa miscibilidade, motivando a modificação química do amido de mandioca, através de uma reação de esterificação. Empregou-se um planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para a realização das esterificações e caracterizou-se o amido obtido com mais alto grau de substituição por meio das técnicas de FT-IR, DRX e RVA. Em seguida, preparou-se blendas à base de poliéster biodegradável/amido (nativo ou modificado)/glicerol por termo-prensagem, a fim de se avaliar a miscibilidade dessas formulações. Através das caracterizações térmicas (DSC), notou-se que a blenda com o amido modificado apresentou entalpias de fusão e cristalização maiores que as apresentadas pela formulação com o amido nativo, o que foi decorrente do fato desta formulação ter apresentado uma cristalinidade maior que a verificada para a formulação com o amido nativo, a qual iria contribuir, posteriormente, para a resistência mecânica desta formulação. Com base nas caracterizações morfológicas (MEV), foi possível verificar que a formulação com o amido modificado apresentou uma melhor adesão interfacial com a matriz de poliéster, mas sua dispersão não foi homogênea. Por meio das caracterizações mecânicas (ensaios de Resistência à Tração), verificou-se que a blenda com o amido esterificado apresentou valores de tensão e alongamento na ruptura superiores aos da formulação à base do amido nativo. Finalmente, a formulação à base de poliéster/amido modificado/glicerol, em função de suas melhores propriedades mecânicas, foi submetida ao processamento

em extrusora de sopro e caracterizada através das técnicas de Resistência à Tração e de MEV. Por meio dos ensaios de Resistência à Tração, ficou evidente que o material soprado apresentou valores de tensão na ruptura superiores aos do material prensado, uma vez que o processamento em extrusora de sopro favoreceu a cristalinidade da formulação. O material soprado também apresentou maiores valores de alongamento na ruptura, já que o processamento em extrusora de sopro também possibilitou uma melhor dispersão do amido modificado na matriz de poliéster, conforme verificado no ensaio de MEV. Assim, foi possível verificar que a formulação à base de poliéster/amido modificado/glicerol poderá ter aplicação tanto no setor de embalagens rígidas (ao ser processada por termo-prensagem), quanto no de embalagens flexíveis (ao ser processada em extrusora de sopro).

Palavras-chave: Poliéster biodegradável, amido de mandioca, modificação química.

ABSTRACT

Plastics derived from petroleum, although still widely used in the packaging sector, by producing desirable industrial properties and relatively low cost, causing a huge environmental impact, undesirable in times when the politics are sustainable as prioritized. This is because of them not being able to degrade over a period satisfactory. An alternative to this problem is the development of blends based on biodegradable polymers, as is the case of biodegradable polyesters and cassava starch, the latter being widely used in formulations biodegradable because it is a raw material source of renewable, cheap and quite abundant. However, these blends have the disadvantage of low solubility, motivating the chemical modification of cassava starch by an esterification reaction. We applied an experimental design Central Composite Rotatable Design (CCRD) for carrying out esterifications and characterized the starch obtained with the highest degree of substitution by the techniques of FT-IR, XRD and RVA. Then prepared blends based on biodegradable polyester / starch (native or modified) / glycerol by thermo-pressing, in order to evaluate the miscibility of these formulations. Through characterizations calorimetry (DSC), it was noted that the blend with the modified starch showed melting and crystallization enthalpies greater than those of the formulation with the native starch, which was due to the fact that this formulation have shown that a higher crystallinity verified for the formulation with the native starch, which would contribute eventually to the mechanical strength of this formulation. Based on morphological characterization (SEM), we observed that the formulation with the modified starch showed a better interfacial adhesion with the polyester matrix, but its spread was not homogeneous. Through mechanical characterization (Tensile tests), it was found that the blend with starch ester had values of tension and elongation at break higher than those of the base formulation of native starch. Finally, the formulation based on polyester / modified starch / glycerol, because of its better mechanical properties, was submitted for processing in extrusion blow molding and characterized by the techniques of Tensile Strength and SEM. Through tests of Tensile Strength, it became evident that the material blown showed values of tensile strength superior to the material pressed, since the processing in extrusion blow favored the crystallinity of the formulation. The material blown also showed higher elongation at break, since

the processing in extrusion blow also enabled a better dispersion of modified starch in the polyester matrix, as seen in the trial of SEM. Thus, it was observed that the formulation based on polyester / modified starch / glycerol may have application in both the rigid packaging sector (to be processed by thermo-pressing), as in flexible packaging (to be processed in extrusion blow).

Keywords: Biodegradable polyester, cassava starch, chemical modification.

SUMÁRIO

1. Introdução	14
2. Revisão bibliográfica	16
2.1. Polímeros biodegradáveis	16
2.2. Agropolímeros	16
2.3. Constituintes do amido	17
2.3.1. Amilose	17
2.3.2. Amilopectina	19
2.4. Propriedades dos grânulos de amido	21
2.4.1. Cristalinidade	21
2.4.2. Gelatinização	21
2.4.3. Retrogradação	24
2.5. Amidos modificados	25
2.6. Trabalhos da literatura sobre amidos esterificados	27
2.7. Principais poliésteres biodegradáveis	28
2.8. Miscibilidade de blendas poliméricas	33
2.9. Técnicas empregadas para a avaliação da miscibilidade de blendas	33
2.10. Alguns trabalhos sobre blendas à base de amido esterificado e poliésteres	34
2.11. Planejamento experimental	36
3. Materiais e métodos	39
3.1. Materiais	39
3.2. Equipamentos	40
3.3. Métodos	41
3.3.1. Otimização da reação de esterificação do amido de mandioca	41
3.3.2. Preparação das blendas do amido modificado mais altamente substituído e do amido nativo com o Ecoflex®	44
3.3.3. Confeção das placas	44
3.3.4. Confeção dos corpos de prova	45
3.3.5. Processamento da melhor formulação à base de Ecoflex®/amido/glicerol	46
3.4. Caracterizações dos amidos	46
3.4.1. Grau de Substituição (GS)	46
3.4.2. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	48
3.4.3. Difração de Raios X (DRX)	48
3.4.4. Ensaio em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)	48
3.5. Caracterizações das blendas de Ecoflex®/amido/glicerol	48
3.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
3.5.2. Difração de Raios X (DRX)	49
3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50

3.5.4. Ensaio de Resistência à Tração	50
3.6. Caracterizações da blenda de Ecoflex®/amido modificado/glicerol, obtida na forma de filmes soprados	51
3.6.1. Ensaio de Resistência à Tração	51
4. Resultados e discussões	52
4.1. Planejamento experimental da otimização do grau de substituição do amido de mandioca	52
4.2. Caracterizações empregadas para os amidos	57
4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	57
4.2.2. Difração de Raios X (DRX)	58
4.2.3. Ensaio em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)	59
4.3. Preparo das formulações à base de Ecoflex®/amido modificado por termo-prensagem	63
4.4. Caracterizações empregadas para as blendas à base de Ecoflex®/amido/ glicerol obtidas por termo-prensagem	63
4.4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63
4.4.2. Difração de Raios X (DRX)	67
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
4.4.4. Ensaio de Resistência à Tração	70
4.5. Caracterizações empregadas para a blenda a base Ecoflex®/amido modificado/glicerol na forma de filmes soprados	72
4.5.1. Ensaio de MEV dos filmes soprados	72
4.5.2. Ensaio de Resistência à Tração dos filmes soprados	73
6. Sugestões para trabalhos futuros	76
7. Referências bibliográficas	77
8. Anexos	82

NOMENCLATURA

FT-IR = Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

DRX = Difração de Raios X

RVA = Analisador Rápido de Viscosidade

PHA = Poli(hidroxialcanoato)

PHH = Poli(hidroxihexanoato)

PLA = Poli(ácido láctico)

PBS = Poli(butileno succinato)

AAC = Copoliéster Alifático-Aromático

PBAT = Polibutadileno adipato/tereftalato

PHB = Poli(hidroxibutirato)

PHV = Poli(hidroxivalerato)

PCL = Poli(caprolactona)

PBSA = Poli(butileno succinato adipato)

PET = Poli(tereftalato de etileno)

PTMAT = Poli(metileno adipato/tereftalato)

MO = Microscopia Óptica

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

SAXS = Difração de Raios X de baixo ângulo

SANS = Difração de Nêutrons

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

DMTA = Análise Termodinâmico-Mecânica

T_g = Temperatura de transição vítrea

m/m = razão massa/massa

GPC = Cromatografia de Permeação em Gel

GS = Grau de Substituição

min = minutos

W = massa pesada de amido

M_{FA} = n° mols Anidrido Maleico

MW_{FA} = Massa molar do Anidrido Maleico

MW_{H_2O} = Massa molar da Água

MW_{AN} = Massa molar de uma unidade de Glicose

T_F = Temperatura de fusão

T_C = Temperatura de cristalização

ΔH_m = Entalpia de fusão

ΔH_c = Entalpia de cristalização

r^2 = Coeficiente de Correlação

t = Parâmetro estatístico t Student

gl = Graus de liberdade

p valor = Probabilidade de erro associada à aceitação dos resultados estatísticos

ΔH_f^0 = Entalpia de Fusão considerando o polímero 100% cristalino

1. INTRODUÇÃO

Esta última década foi importante para a conscientização das pessoas sobre os danos que o uso indiscriminado dos recursos naturais pode causar ao meio ambiente, levando o consumidor a assumir uma atitude mais crítica em relação às suas opções de consumo (NARAYAN, 1994).

Segundo NARAYAN (1994), os consumidores, frente ao crescimento dos resíduos plásticos no meio ambiente, estão buscando produtos alternativos que sejam “ambientalmente corretos”, isto é, biodegradáveis, não-tóxicos, feitos com matéria-prima reciclada, entre outras.

Este autor também relata que os plásticos biodegradáveis, após o consumo, podem ser destinados à compostagem, pelo fato de poderem ser transformados em composto orgânico, incinerados ou encaminhados para os aterros, onde se degradam de forma fácil e rápida, diferentemente dos plásticos de origem petroquímica.

Esses plásticos, que são em sua maioria polímeros da classe dos poliésteres, ainda ocupam uma parcela limitada do mercado, pelo fato de serem bem mais caros que os plásticos convencionais (NARAYAN, 1994).

Uma alternativa que tem sido explorada para aumentar a competitividade dos poliésteres biodegradáveis é a adição de amido, um polímero natural. Além de aumentar a tendência à degradação dos poliésteres, o amido, por ser uma matéria-prima barata, ainda reduz o preço final do mesmo (FUNKE *et al.*, 1998).

Sacolas, embalagens, talheres, potes para plantas, caixas, bandejas para artigos comestíveis, são alguns dos exemplos de materiais feitos a partir da tecnologia termoplástica baseada na utilização do amido para confecção destes (MATZINOS *et al.*, 2002).

Entretanto, MATZINOS *et al.* (2002) reportam que a falta de miscibilidade dos componentes do produto final compromete algumas das propriedades desejadas em determinadas áreas, como a de produtos com alto desempenho mecânico.

Dessa forma, o **OBJETIVO** desse trabalho foi a melhora das propriedades de interface da blenda poliéster biodegradável/amido, através da modificação química do amido.

Para isso, realizou-se as seguintes etapas:

- Modificação química do amido de mandioca, pela esterificação do mesmo com Anidrido Maleico, comumente empregado em processos de compatibilização de componentes em formulações. Para a otimização das condições reacionais, adotou-se um planejamento experimental;
- Caracterização do amido de mandioca modificado com mais alto grau de substituição, obtido a partir do planejamento experimental, usando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Difração de Raios X (DRX) e os ensaios em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA);
- Preparação de blendas à base de poliéster/amido modificado com maior grau de substituição/glicerol e de poliéster/amido nativo/glicerol pelo processo de termo-prensagem;
- Estudo da miscibilidade das formulações por meio de caracterizações térmicas, quanto à cristalinidade, morfológicas e mecânicas;
- Processamento da melhor formulação à base de poliéster/amido/glicerol em extrusora de sopro e caracterização da mesma por meio de ensaios morfológicos e mecânicos;
- Comparação dos dois tipos de processamento (termo-prensagem e extrusão por sopro) empregados na preparação da melhor formulação à base de poliéster/amido/glicerol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros biodegradáveis

Diante do exposto na Introdução, inúmeras pesquisas têm sido concentradas no intuito de desenvolver embalagens confeccionadas a partir de polímeros biodegradáveis, os quais não agredem o meio ambiente e apresentem o mesmo desempenho das embalagens confeccionadas a partir dos polímeros convencionais.

Literalmente, ou decompondo a palavra em seus dois elementos, biodegradabilidade quer dizer a capacidade de um material ser degradado sob a ação de elementos vivos (AVÉROUS e BOQUILLO, 2004).

Para que a biodegradação ocorra, além dos parâmetros biológicos (ação dos animais, vegetais e microorganismos), é necessário levar em consideração os parâmetros físicos envolvidos no processo (temperatura, pressão, ação mecânica dos ventos, chuva e neve, ocorrência de alagamentos, ação da luz etc.), a composição química da água, do ar e do solo. A biodegradabilidade não é, portanto, resultado de uma simples ação de microorganismos, porque as condições nas quais eles atuam devem ser consideradas. A biodegradação pode ocorrer por vias aeróbicas ou anaeróbicas e levar a formação de CO_2/CH_4 , água e biomassa (AVÉROUS e BOQUILLO, 2004).

Existem várias classificações de polímeros biodegradáveis, entre elas a classificação baseada na proposta de AVÉROUS e BOQUILLO (2004) onde, os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas grandes famílias, os agropolímeros e os poliésteres biodegradáveis.

2.2. Agropolímeros

Os agropolímeros biodegradáveis são moléculas presentes na natureza, onde destacam-se dois grupos, os polissacarídeos e as proteínas. Por sua vez os

lipídeos, principalmente na forma de ácidos graxos ou emulsificantes, têm sido mais utilizados como aditivo para conferir aos filmes biodegradáveis caráter hidrofóbico (JENSEN, 2007; RODRIGUEZ *et al.*, 2006; FERREIRA, 2005; PETERSON *et al.*, 2005).

Entre os polissacarídeos, os amidos, principalmente os de milho, mandioca, batata, trigo e aveia e os derivados de celulose, são os mais utilizados na produção de embalagens biodegradáveis. Os materiais derivados da celulose têm sido utilizados como agentes reforçadores. Neste âmbito, MÜLLER (2007) mostrou que filmes de amido de mandioca reforçados com fibra de celulose eram mais estáveis a umidade, apresentando melhores propriedades mecânicas e menor permeabilidade ao vapor de água.

2.3. Constituintes do amido

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas, compostas de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, as quais são mantidas por ligações de hidrogênio (SWINKELS, 1985).

A proporção destes polissacarídeos no grânulo é controlada geneticamente, possibilitando o desenvolvimento de plantas com maior ou menor proporção de um desses componentes. O amido de milho ceroso, com 100% de amilopectina é um exemplo típico de plantas manipuladas através de uma seleção genética. O amido é insolúvel em água fria e, quando tratado com água quente, intumesce produzindo um líquido viscoso que, por resfriamento, produz consistência gelatinosa (SWINKELS, 1985).

2.3.1. Amilose

É um polímero formado por cadeias lineares, através de ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4). Possui uma conformação helicoidal, na forma cristalina, como pode ser observado na Figura 1.

Segundo LINEBARK (1984) e GIDLEY e BOCIEK (1985), o teor de amilose nos grânulos de amido varia de acordo com a origem botânica, mas geralmente encontra-se no intervalo de 20-30%.

A linearidade das moléculas de amilose favorece a formação de ligações de hidrogênio com hidroxilas das cadeias poliméricas adjacentes, tendo como resultado uma menor afinidade com a água e formação de uma solução opaca. Em geral, essa linearidade favorece a formação de filmes rígidos. Já a habilidade que a molécula de amilose tem em formar complexos e precipitados com produtos polares, como o n-butanol e outros solventes orgânicos, facilita sua separação da amilopectina (WURZBURG, 1989).

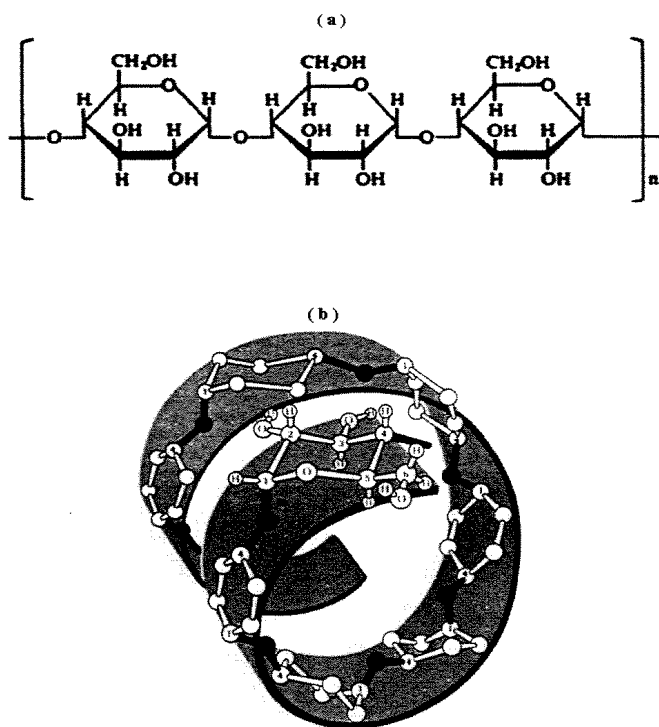


Figura 1: Estruturas da amilose.

(WURZBURG, 1989)

2.3.2. Amilopectina

A estrutura da amilopectina, conforme mostra a Figura 2, é também constituída por ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4). No entanto, há pontos de ramificação, onde existem ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 6), constituindo cerca de 4% das ligações totais, ou seja, uma em cada vinte e cinco unidades de glicose, aproximadamente. A solução aquosa de amilopectina é caracterizada pela transparência e estabilidade de gelatinização, formando filmes flexíveis (WURZBURG, 1989).

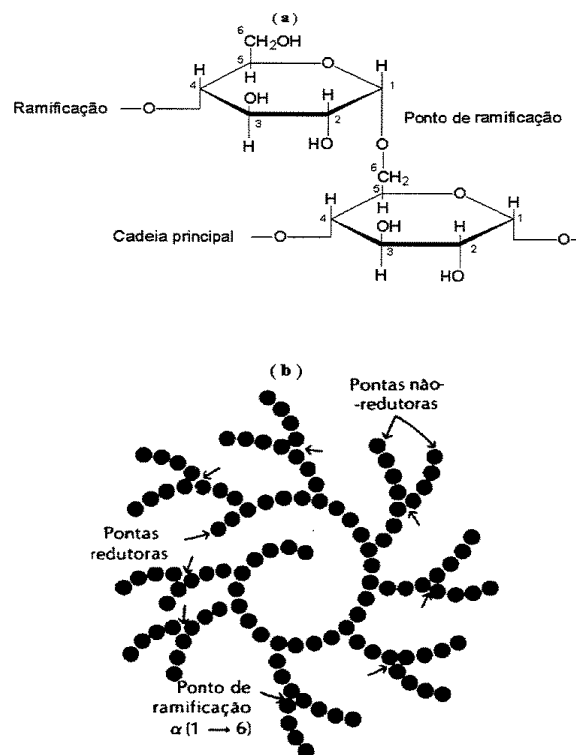


Figura 2: Estruturas da Amilopectina.

(WURZBURG, 1989)

O grânulo de amido é birrefringente e, sob luz polarizada, apresenta uma típica cruz de malta, como é mostrado na Figura 3. No entanto, a birrefringência e a geometria cristalina não estão necessariamente relacionadas. Assim, a birrefringência implica apenas que existe um alto grau de organização molecular no grânulo, sem que isso se refira a qualquer forma cristalina (LINEBARK, 1984;

ZOBEL, 1988). A título de ilustração, a Tabela 1 apresenta as propriedades da amilopectina e da amilose.



Figura 3: Grânulo de amido sob luz polarizada
(LINEBARK, 1984; ZOBEL, 1988)

Tabela 1: Comparação das propriedades da amilose e da amilopectina.

	Amilose	Amilopectina
Estrutura Geral	Essencialmente linear	Ramificado
Reação com Iodo	Azul intenso	Vermelho violeta
Afinidade por Iodo	19-20%	1%
Peso Molecular	10^5 - 10^6	10^7 - 10^8
Extensão da Cadeia (número médio de unidades de glicose por grupos redutores)	2.000 ou mais	19-20
Análise de Raios X	Cristalino	Amorfo
Solubilidade em água	Variável	Solúvel
Estabilidade em solução aquosa	Retrograda	Estável
Viscosidade Intrínseca	1,8-2,2	1,8-2,0

Fonte: WURZBURG, 1989.

A maior viscosidade da amilose, em relação à amilopectina, é devido à forma de bastão da mesma, em comparação com a forma globular da amilopectina, o que

interfere na reologia do sistema. Este tipo de conformação também diminui a solubilidade em água da amilose.

2.4. Propriedades dos grânulos de amido de mandioca

2.4.1. Cristalinidade

A técnica de Difração de Raios X (DRX) permite classificar a cristalinidade dos grânulos de amido de mandioca como do tipo “A”, com fortes reflexões em 2θ próximas a 15° e 23° e um dublete a 16° e 17° . A presença de cristalinidade do tipo “B” seria revelada pela difração 2θ a cerca de 20° (IMBERTY *et al.*, 1988).

2.4.2. Gelatinização

Como dito anteriormente, os grânulos de amido nativo são insolúveis e têm uma capacidade limitada de absorver água fria. Essa capacidade é controlada pela estrutura cristalina do grânulo que, por sua vez, depende do grau de associação e arranjo molecular dos componentes do amido. O aquecimento de uma suspensão aquosa de amido provoca a quebra das ligações de hidrogênio que mantêm o arranjo molecular dentro do grânulo. Os grupos hidroxilas das unidades de glicose, que participam das áreas cristalinas, são hidratados provocando o inchamento do grânulo. A quebra das ligações de hidrogênio e consequente intumescimento podem ser conseguidos também por agentes químicos, tais como NaOH, NH_4OH , dentre outros. Devido às características individuais, nem todos os grânulos começam a inchar na mesma faixa de temperatura (WURZBURG, 1989).

A Tabela 2 resume a temperatura de gelatinização de alguns amidos.

Tabela 2: Faixa de temperatura de gelatinização de alguns amidos.

Tipo de Amido	Faixa de Gelatinização (°C)
Batata (Tubérculo)	56-66
Mandioca (Raiz)	58-70
Milho (Cereal)	62-72
Trigo (Cereal)	52-63
Arroz (Cereal)	61-77

Fonte: WURZBURG, 1989.

Após atingida a temperatura de gelatinização, as ligações de hidrogênio continuam a ser rompidas, o grânulo continua inchando e a amilose começa a ser lixiviada do grânulo para a solução. Com o rompimento destes grânulos, a viscosidade decresce abruptamente (HOSENEY *et al.*, 1986).

O comportamento do amido em água, quando aquecido, pode ser avaliado através de vários métodos. Entre os mais usados estão a perda da birrefringência, o poder de inchamento e solubilidade e a viscosidade da pasta (OVIEDO, 1991).

a) Perda da Birrefringência

Este método consiste em observar, no microscópio de luz polarizada, as transformações no grânulo durante seu aquecimento em água. A gelatinização do amido pode ser determinada pela perda da birrefringência do grânulo, sendo o microscópio de Kofler, munido de chapa de aquecimento, um meio rápido e simples para a observação do fenômeno. Na maioria dos casos, são registradas as temperaturas inicial, intermediária e final de gelatinização, que correspondem, respectivamente, a 2,5 e 98% de perda da birrefringência da população de grânulos de amido observados. A temperatura de gelatinização corresponde ao início da perda de birrefringência (OVIEDO, 1991).

b) Poder de inchamento e Solubilidade

Vários estudos sobre o poder de inchamento e solubilidade do amido foram realizados, dentre eles o de LEACH (1965). Neste estudo, foram determinados o poder de inchamento e de solubilidade de vários amidos, no intervalo de temperatura de 50 a 90 °C, a fim de conhecer o grau de associação molecular nos grânulos, em relação à sua origem botânica. Os autores concluíram que a magnitude das forças de associação molecular decresce de cereais para raízes e tubérculos.

c) Viscosidade da pasta

As mudanças de viscosidade em suspensões amiláceas, devido ao inchamento do grânulo de amido durante o aquecimento, são comumente avaliadas em viscoamilógrafos como o Brabender e o Rápido Visco Analisador (RVA). A viscosidade registrada inicialmente é causada pelos grânulos inchados, em seguida pelos grânulos fragmentados, após o processo de inchamento e, finalmente, pela recombinação de alguns fragmentos. O perfil de empastamento de amidos obtidos pelo RVA inclui pico de viscosidade, tempo para atingir este pico, quebra, viscosidade final (que mede à tendência à retrogradação) e temperatura de pasta, como mostrado na Figura 4 (CIACCO *et al.*, 1982).

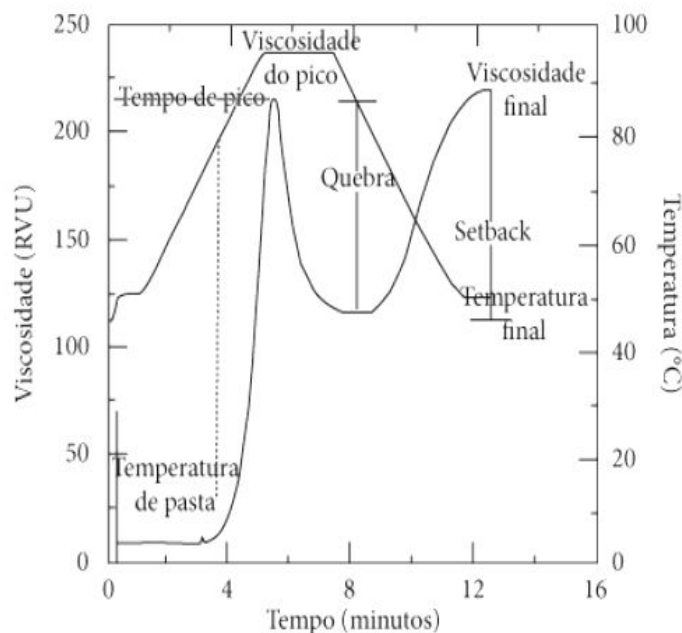


Figura 4: Curva de viscosidade típica, mostrando os parâmetros comumente avaliados. (CIACCO *et al.*, 1982)

2.4.3. Retrogradação

É o termo dado para as transformações que ocorrem durante o resfriamento e armazenamento da pasta de amido gelatinizado. A retrogradação ocorre devido à tendência da amilose formar ligações intermoleculares, o que não ocorre com a amilopectina, na qual essas ligações estão dificultadas pelas suas ramificações. Entretanto, ela pode ser minimizada após a modificação química do amido. A velocidade de retrogradação de pastas de amido depende de fatores inerentes ao grânulo de amido, ou seus componentes, tais como: tipo de amido, peso molecular, linearidade da molécula, umidade, temperatura, pH, entre outros. Ela é máxima para géis com 30-40% de umidade, conservados ao redor de -4 °C e cujos valores de pH foram ajustados para 5 após a gelatinização. Altas temperaturas ou temperaturas abaixo de -4 °C inibem a retrogradação (CIACCO *et al.*, 1982).

Ela é responsável pelo encolhimento, sinérese e endurecimento dos géis de amido, que são indesejáveis para a maioria dos produtos, seja para a aplicação

alimentícia ou industrial. A introdução de grupos iônicos como fosfatos, ou hidrofóbicos, como acetil ou propanil, impede a associação das moléculas de amido, inibindo a retrogradação e possibilitando sua moldagem, de modo a se obter propriedades tecnológicas desejáveis, como para as aplicações em que se deseja uma maior resistência do filme à água, em papéis de parede (SWINKELS, 1985; LEELAVATHI, 1987).

2.5. Amidos modificados

Um tipo de modificação química que tem sido empregada, principalmente na indústria de alimentos, é a esterificação. Este tipo de modificação diminui a faixa de cozimento (gelatinização) dos amidos; diminui a retrogradação das pastas ou géis, quando as mesmas são submetidas ao resfriamento; bem como sua transparência (CEREDA, 2003).

A esterificação também pode ser usada para melhorar a inserção dos amidos na indústria de plásticos, uma vez que esse tipo de modificação, ao introduzir grupos hidrofóbicos na molécula de amido, torna-o mais resistente à umidade e permite que o mesmo possa ser empregado no preparo de formulações ecologicamente corretas, juntamente com os poliésteres biodegradáveis. Os amidos esterificados podem ser preparados através da reação do amido com anidridos, na presença de um catalisador básico (geralmente um hidróxido), em suspensão aquosa ou não.

A eficiência da reação depende principalmente da difusão e penetração do catalisador alcalino e do agente de esterificação no grânulo de amido e da reação entre o núcleo alcoolato de amido e a molécula de anidrido. Esta reação ocorre segundo o mecanismo da Figura 5, proposto por XU *et al.* (2004), ao promoverem a esterificação do amido com o Anidrido, neste caso o Anidrido Acético.

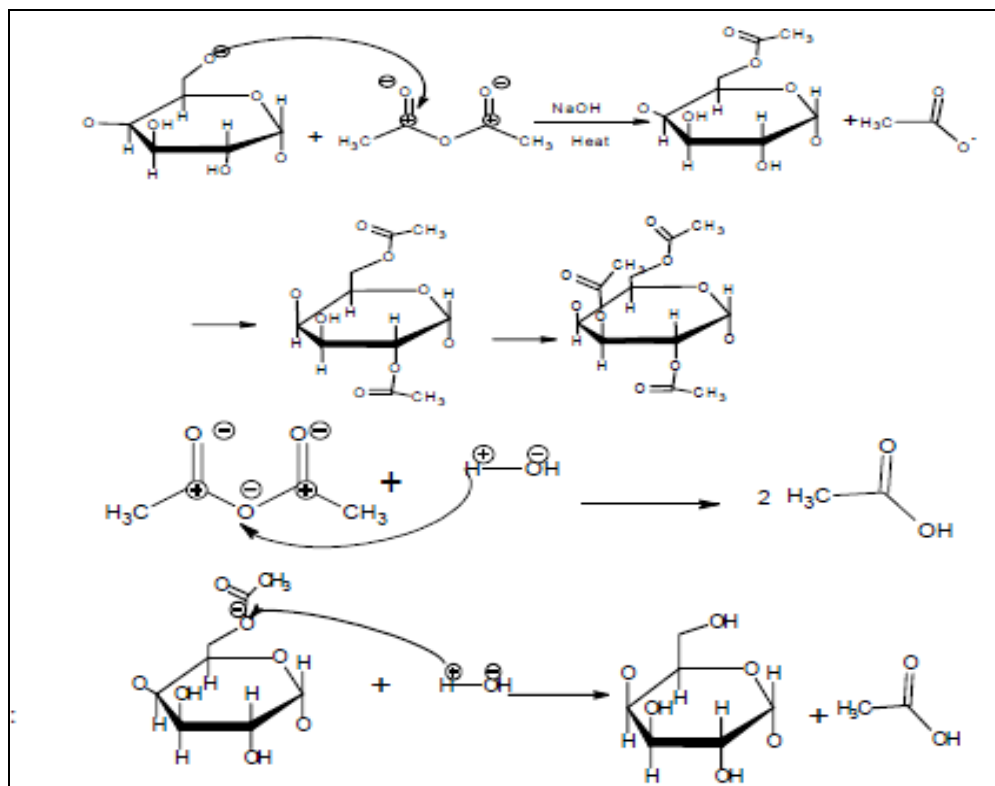


Figura 5: Mecanismo da reação de esterificação do Amido.

(XU *et al.*, 2004)

O grau de substituição (GS) é definido como o número médio de substituições por unidade de glicose e seu valor máximo é 3, uma vez que cada unidade de glicose possui 3 hidroxilas susceptíveis à substituição. Assim, um derivado de amido com GS de 0,05 contém 5 substituições por 100 unidades de glicose, como valor médio. Os radicais ésteres podem se ligar a qualquer um dos três carbonos (C-2, C-3 e C-6) da unidade de glicose mostrada na Figura 6. No entanto, sabe-se que os substituintes nos ésteres de amido comerciais são predominantemente ligados ao C-2 (CEREDA, 2003).

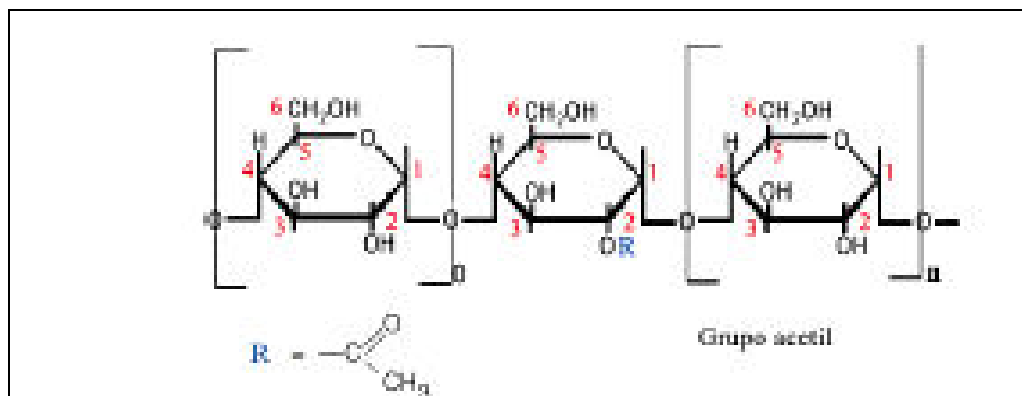


Figura 6: Opções de substituição para os amidos.

(CEREDA, 2003)

Amidos de alto grau de substituição (GS 2-3), embora se destaquem por sua elevada termoplasticidade, não são produzidos comercialmente, em função da modificação química ser um processo relativamente caro (CEREDA, 2003).

2.6. Trabalhos da literatura sobre amidos esterificados

DARAMOLA *et al.* (2007) realizaram a acetilação do amido extraído de frutas-pão, provenientes da Nigéria, para uso potencial do mesmo na indústria alimentícia.

Os autores executaram a esterificação em suspensão aquosa, que é a metodologia geralmente empregada para este tipo de modificação.

Para isso, inicialmente o amido é suspenso em água e o pH do meio é ajustado para 8,5 com uma solução de NaOH, em seguida, o anidrido é adicionado, tendo-se o cuidado de reajustar o pH do meio para os 8,5. Finalmente, após o tempo estipulado para a reação, o pH é ajustado para 6,5-7,0, com uma solução de HCl e o amido acetilado é separado do meio reacional, submetido a lavagem e secagem.

Esses amidos modificados apresentaram picos de viscosidade na faixa de 164,42-223,08 RVU, valores que foram superiores ao apresentado pelo amido nativo (147,75 RVU); grau de substituição (GS) (0,0261-0,1480) e pH (4,18-4,88).

SINGH *et al.*(2004) estudaram o efeito da acetilação, realizada também em suspensão aquosa, sobre as propriedades físico-químicas, morfológicas, térmicas, reológicas, textura e retrogradação de amidos de milho e batata.

Os autores notaram que a acetilação diminuiu as temperaturas e entalpias de gelatinização e aumentou o poder de inchamento, solubilidade e claridade dos amidos. Já as mudanças nas propriedades reológicas, após a acetilação, foram pouco significativas. A retrogradação dos amidos acetilados, após o cozimento, foi considerada mínima.

Segundo os autores, estas observações foram decorrentes do fato de que a modificação química promoveu uma diminuição da quantidade de amilopectina e principalmente de amilose, que é a grande responsável pelas alterações observadas, uma vez que parte destas moléculas tiveram seus grupos hidroxila substituídos por grupos acetil e, com isso, passaram a fazer parte da região amorfa dos grânulos de amido.

XU *et al.* (2004), na tentativa de sintetizar amidos mais substituídos, estudaram a esterificação do amido de milho com o Anidrido Acético e usando uma solução de NaOH 50% como catalisador, na ausência do meio aquoso. As variáveis estudadas foram razão anidrido/amido, tempo de reação e quantidade de catalisador.

Estes autores prepararam uma série de acetatos com valores de GS na faixa de 0,57-2,23 e investigaram a estrutura química, cristalinidade, estabilidade térmica e morfologia dos amidos sintetizados.

Eles observaram que com o aumento do GS, o amido foi perdendo progressivamente sua estrutura cristalina, a qual chegou a desaparecer, quando o GS atingiu o valor de 1,68. A partir desse valor de GS, estruturas com porosidade uniforme puderam ser observadas nas micrografias. Os autores também observaram que a acetilação melhorou a estabilidade térmica do amido.

2.7. Principais poliésteres biodegradáveis

Os poliésteres biodegradáveis apresentam em sua estrutura química ligações ésteres, as quais são facilmente biodegradáveis. Eles podem ser divididos em dois grandes grupos (Figura 7) (PRADELLA, 2006).

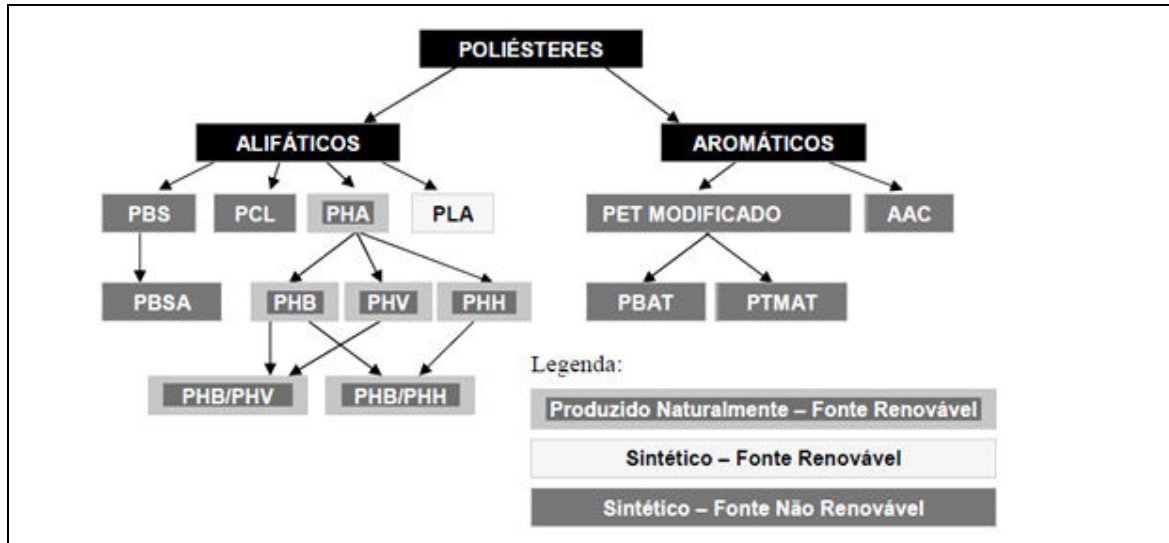


Figura 7: Grupos de poliésteres biodegradáveis.
(PRADELLA, 2006)

O Poli(ácido láctico) – PLA é um poliéster produzido por síntese química a partir do Ácido Láctico obtido por fermentação bacteriana do amido ou glicose extraída do milho, empregando-se duas rotas (Figura 8). Ele possui propriedades semelhantes as do Poliestireno cristal (PS) e do Poli(tereftalato de etileno) – PET. Atualmente, a principal aplicação do PLA é na área de embalagens, cerca de 70%, sendo o restante no setor de fibras e têxtil e aparelhos e aparatos domésticos (PRADELLA, 2006).

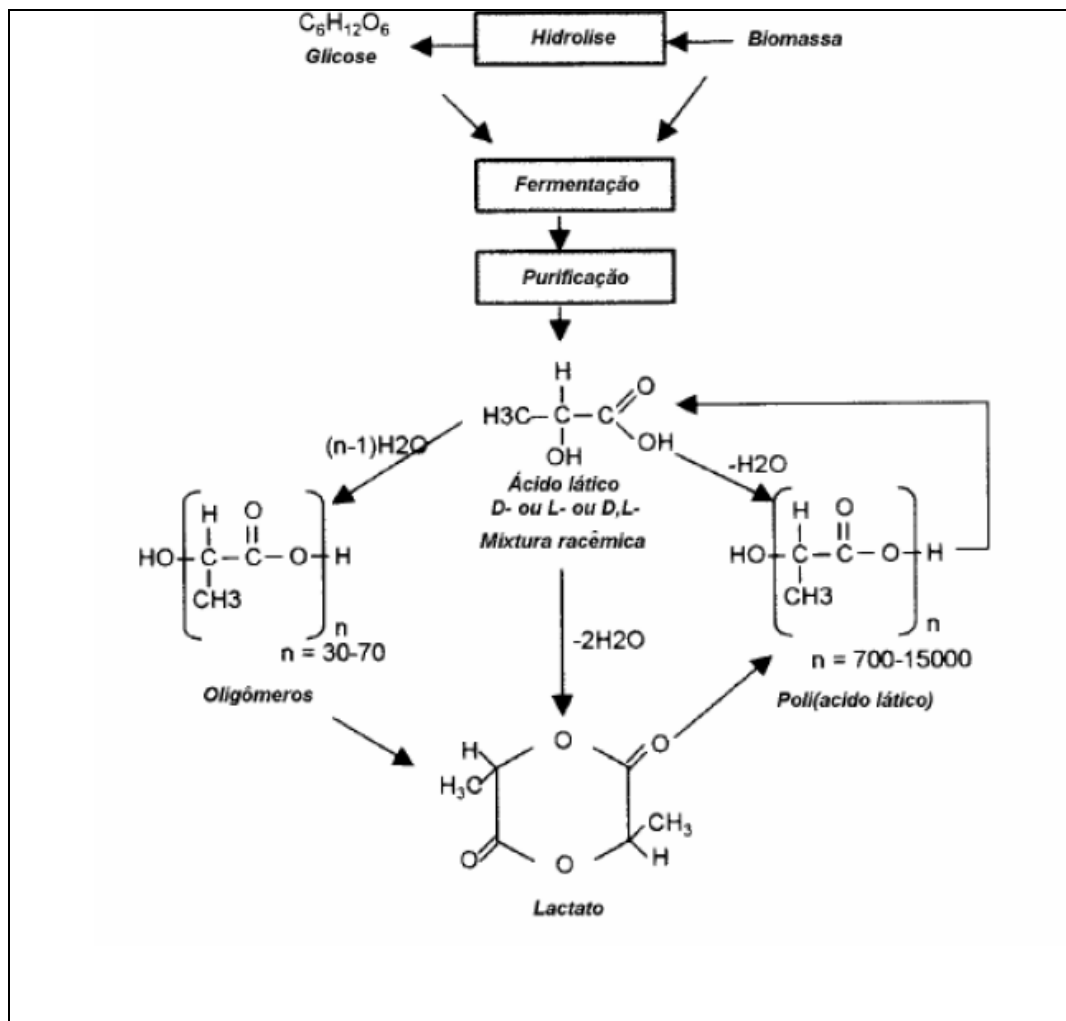


Figura 8: Rotas de produção do PLA.

(PRADELLA, 2006)

Os PHA's – Poli(hidroxiálcanoatos) – são poliésteres completamente biodegradáveis em ambientes microbiologicamente ativos, além de serem biocompatíveis, podendo ser sintetizados por bactérias a partir de diversas fontes de carbono renováveis, como por exemplo a cana-de-açúcar. Suas propriedades físicas permitem que sejam utilizados como substitutos dos plásticos convencionais na sua grande maioria de aplicações, tais como peças feitas por termoformagem e injeção em moldes, filmes extrudados, entre outras. Além disso, por ser biocompatível, encontra aplicação na área médica. O termo PHA é, portanto, aplicado a uma variada família de poliésteres representada pelo esquema da Figura 9 (PRADELLA, 2006).

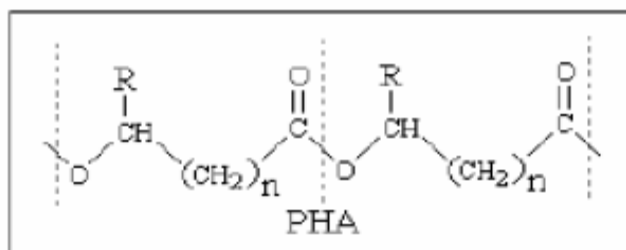


Figura 9: Estrutura química dos PHA's.

(PRADELLA, 2006)

Segundo PRADELLA (2006), os PHA's possuem propriedades físicas que se assemelham a dos polímeros convencionais, podendo, portanto, substituí-los potencialmente em diversas aplicações (Tabela 3).

Tabela 3: Propriedades de alguns PHA's.

Material	T _m (°C)	T _g (°C)	Tensão de cisalhamento (MPa)	Elongamento na Ruptura (%)
PHB	177	4	43	5
P(HB-co-10% HV)	150	-	25	20
P(HB-co-20% HV)	135	-	20	100
P(HB-co-17% HH _x)	127	-1	21	400
P(HB-co-17% HH _x)	120	-2	20	850
Polipropileno	170	-	34	400
Poliestireno	110	-	50	-

HB: 3-hidroxibutirato; HV: 3-hidroxi valerato; HH_x: 3-hidroxi hexanoato.

Fonte: PRADELLA (2006).

O Ecoflex[®] é um copoliéster alifático aromático e foi empregado neste trabalho. Ele é baseado nos monômeros 1,4-butanodiol, Ácido Adípico e Tereftálico. Sua estrutura química é mostrada na Figura 10.

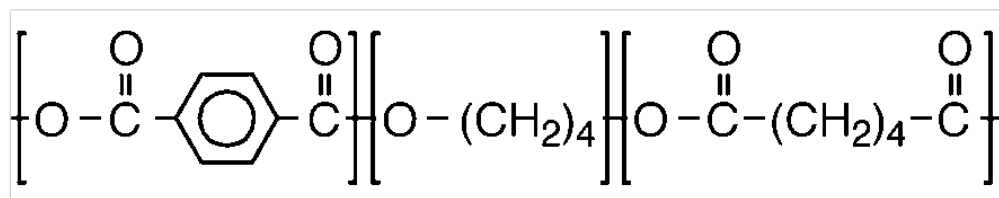


Figura 10: Estrutura química do Ecoflex[®].

(PRADELLA, 2006).

No entanto, os plásticos biodegradáveis ainda têm uma participação mínima no mercado internacional de artefatos plásticos (cerca de 1%), que é ainda dominado pelos polímeros de origem petroquímica. Apesar da vantagem no critério ambiental, os plásticos biodegradáveis são muito caros. Os custos de alguns polímeros biodegradáveis são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Custos de alguns plásticos biodegradáveis no comércio.

POLÍMERO	PAÍS DE FABRICAÇÃO	CUSTO / Kg (US\$)
Com base em amido	EUA, Suécia, Itália	3 a 5
PHB, PHBV	Reino Unido	7
PLA	EUA, Japão, Finlândia	2 a 6
Policaprolactona	EUA	5
PHB, PHBV	Brasil	4 a 5

Fonte: (PRADELLA, 2006).

A título de comparação aos dados apresentados na Tabela 4, o BNDES divulgou que o Polietileno (PE), um dos polímeros mais usados no setor de

embalagens, teve um custo médio de US\$ 0,962 o Kg, ou seja, o PE apresenta um preço aproximadamente 5 vezes mais baixo que o PHB brasileiro, por exemplo (PRADELLA, 2006).

2.8. Miscibilidade de blendas poliméricas

Segundo CAMPOS (2008), as blendas poliméricas são misturas de homopolímeros e/ou copolímeros com diferentes estruturas químicas. No equilíbrio, uma mistura de dois polímeros deve existir como uma simples fase, com segmentos intimamente misturados dos dois componentes. Esta blenda, então, é dita ser homogênea do ponto de vista microscópico e considerado miscível do ponto de vista da Termodinâmica.

Este autor também considera que quando uma mistura de polímeros separa-se em duas fases distintas, cada uma com seus respectivos componentes individuais, esta blenda é dita heterogênea do ponto de vista microscópico e é considerada imiscível do ponto de vista da Termodinâmica. No entanto, sistemas imiscíveis poderão apresentar propriedades finais desejáveis e, com isso, serem denominados de compatíveis. A compatibilidade, nesse caso, é alcançada por meio da modificação química de um dos componentes da blenda ou através da adição de um agente compatibilizante.

2.9. Técnicas comumente empregadas para a avaliação da miscibilidade de blendas poliméricas

Um método utilizado para caracterizar a miscibilidade das blendas é a medida de turbidez ou transparência da mistura. Outros métodos para a caracterização de blendas incluem a Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X de baixo ângulo (SAXS) e Difração de Nêutrons (SANS) e os métodos de análise térmica, como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA), que são bastante úteis, pois fornecem informações complementares sobre a miscibilidade (UTRACKI, 1989).

Por análises térmicas pode-se determinar, além de outras variáveis importantes, a entalpia de fusão e de cristalização, o ponto de fusão e de cristalização, o ponto de degradação e a temperatura de transição vítrea, que é aquela onde as cadeias possuem energia suficiente para apresentar mobilidade.

O número e a posição das temperaturas de transição vítrea fornecem informações valiosas sobre a natureza de uma blenda polimérica.

Por exemplo, uma blenda miscível homogênea deve apresentar somente uma T_g , enquanto uma blenda de duas fases deve apresentar duas transições vítreas, uma para cada fase. Quando os componentes puros da blenda polimérica possuem T_g s relativamente próximas, pode ocorrer a superposição das curvas no termograma, fazendo com que análise térmica da blenda apresente uma única T_g , ainda que os componentes sejam completamente imiscíveis. Por fim, deve-se ter em mente que a cristalização de um dos polímeros durante a medida de T_g pode interferir na análise (SILVA, 2001).

No caso de blendas imiscíveis bifásicas, esperam-se valores de T_g praticamente iguais aos dos polímeros individuais, enquanto que para uma blenda parcialmente miscível, esperam-se valores de T_g entre as T_g s dos polímeros individuais, devido a mistura molecular parcial entre os componentes (SILVA, 2001).

2.10. Alguns trabalhos sobre blendas à base de amido esterificado e poliésteres biodegradáveis

ALMEIDA (2005) preparou formulações de Policaprolactona (PCL) com amido de milho modificado termoplástico (adipatado ou acetilado). Formulações com o amido nativo termoplástico também foram desenvolvidas. O plastificante utilizado para todas as formulações, na proporção em massa de 70/30, em relação à massa de amido empregada, foi o alquil epóxi estearato, um éster graxo de cadeia carbônica C18, contendo anel epóxido em sua estrutura.

O autor preparou blendas de PCL/amido com de 30, 40 e 50% de PCL e com 50, 60 e 70% da mistura de amido (acetilado, adipatado ou nativo) e edenol. As blendas foram preparadas em misturador intensivo e processadas em extrusora mono rosca.

Através da inspeção da exsudação do plastificante, após o processo de extrusão, o autor notou que o edenol mostrou-se mais compatível com as blendas a base de PCL e amido adipatado, uma vez que o amido adipatado, pelo fato de apresentar o ácido adípico incorporado em sua estrutura, apresenta uma polaridade mais semelhante a do edenol, que o amido acetilado. Em seguida, todas as blendas com o amido adipatado foram submetidas a ensaios mecânicos.

A mistura que apresentou melhor resultado na caracterização das propriedades mecânicas foi a PCL/amido adipatado/edenol m/m % (50:35:15).

Essa mistura foi, então, processada em extrusora dupla rosca, a fim de que se pudesse avaliar a influência do processamento nas propriedades da mesma e também caracterizada mecanicamente. Em seguida, tanto a mistura processada em mono rosca, quanto a em dupla rosca, foram analisadas com maior detalhamento, através do emprego das seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios X (DRX) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

O autor verificou, por exemplo, que o processamento destas blendas em extrusora dupla rosca contribuiu para que propriedades mecânicas melhores fossem obtidas e para uma dispersão mais homogênea do amido adipatado na matriz de PCL.

O autor ainda deu continuidade a este trabalho, incorporando à formulação pó de fibra de coco (5 a 15%), com o intuito de se obter um material mais resistente, sem comprometer a biodegradação do mesmo. Os resultados, no entanto, não foram satisfatórios, uma vez que as blendas feitas com o pó de coco mostraram propriedades mecânicas bastante inferiores às obtidas para as blendas sem sua incorporação.

FREITAS JUNIOR (2004) também preparou formulações à base de Policaprolactona (PCL), empregando-se o amido de milho modificado (acetilado) e nativo. Mas, o autor também utilizou o amido nativo termoplástico (glicerol e triacetina foram empregados como agentes plastificantes).

O amido esteve presente nas proporções de 10, 20 e 30% (% em peso). Estas composições foram processadas em extrusora mono rosca e posteriormente injetadas.

Para o estudo do efeito do conteúdo e tipo de amido nas formulações, o autor utilizou as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios mecânicos.

Através dos ensaios térmicos, o autor observou uma pequena diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) de $-63,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PCL pura) para $-64\text{ }^{\circ}\text{C}$ (blendas). Este fenômeno foi explicado pela diminuição da cristalinidade das amostras, a qual aumentaria o volume livre (regiões amorfas), possibilitando uma maior movimentação molecular.

Nas micrografias obtidas para as blendas, o autor notou que todos os materiais foram caracterizados por uma dispersão fina e uniforme do amido na matriz de PCL.

Por meio dos ensaios mecânicos, FREITAS JUNIOR (2004) concluiu que a adição de amido de milho, nativo e modificado, causou uma diminuição no alongamento e promoveu um aumento no módulo de elasticidade, deixando a blenda mais rígida; enquanto que a adição de amido gelatinizado promoveu uma diminuição no módulo de elasticidade, tornando a blenda mais flexível.

NARAYAN (2002) observou que a modificação de grupos OH do amido por esterificação química, para a formação de amidos esterificados, com grau de substituição na faixa de 1,5 a 3,0, favorece a termoplasticidade, resistência à umidade e a blendagem destes amidos com poliésteres alifáticos, como a PCL. O autor também reportou que plastificantes como o glicerol são completamente miscíveis com o amido esterificado e podem ser usados para melhorar sua processabilidade.

2.11. Planejamento experimental

Esta classe de planejamento é útil para mensurar os efeitos (ou influências) de um ou mais variáveis independentes e suas interações na resposta de um sistema, que é a variável dependente. Para a realização de experimentos do tipo 2^K , inicialmente o que se faz é a determinação do número de variáveis independentes do sistema em estudo, que é representado pelo expoente k e dos valores a serem atribuídos para os dois níveis que essas variáveis poderão assumir, sendo um deles máximo (+1) e o outro mínimo (-1) (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Sem perda de generalidade, considere a situação na qual tem-se duas variáveis independentes A e B, cada uma podendo assumir dois níveis. Neste caso tem-se um planejamento fatorial 2^2 , que é obtido através da combinação dos níveis possíveis para as duas variáveis e que resultaria em 4 experimentos (2^2), como é mostrado na Tabela 5 (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Tabela 5: Combinação dos níveis possíveis para duas variáveis independentes

Treatamento	A	B	AB	Resposta
(+, +)	+	+	+	y_1
(+, -)	+	-	-	y_2
(-, +)	-	+	-	y_3
(-, -)	-	-	+	y_4

Fonte: (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Por fornecer o menor número de experimentos, este tipo de experimento é muito útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando são muitas as variáveis a serem investigadas. Por meio dele pode-se fazer uma varredura de fatores com o objetivo de identificar os mais relevantes. Estes experimentos supõem uma linearidade nos efeitos dos fatores, ou seja, assumem que um modelo de primeira ordem (Equação 1), que é capaz de relacionar a variável de resposta com as variáveis independentes e essa relação pode ser representada por uma reta, uma vez que o efeito de interação entre os fatores não é considerado importante (BARROS NETO *et al.*, 2002).

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad [1]$$

O erro experimental só pode ser determinado caso haja réplicas dos ensaios. Caso isso não ocorra, pode-se usar n_c pontos centrais para construir uma estimativa do erro com $n_c - 1$ graus de liberdade (BARROS NETO *et al.*, 2002).

O valor adotado por uma variável independente no ponto central (0) é calculado através da média entre o valor escolhido para estudo no maior nível (+1) e o adotado para o menor nível (-1). No entanto, quando as interações entre os fatores passam a ser significativas, a curvatura do sistema torna-se importante e um modelo quadrático, chamado de modelo de superfície de resposta de segunda ordem, deve ser proposto (BARROS NETO *et al.*, 2002).

A equação desse modelo é mostrada a seguir:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad [2]$$

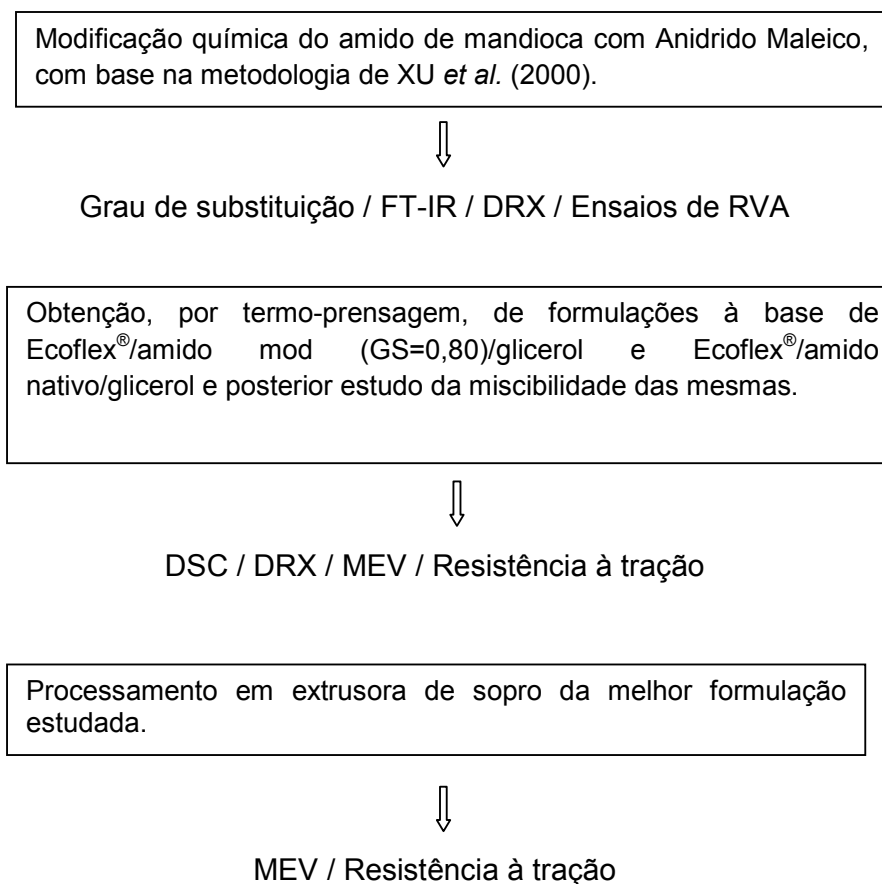
De modo a estimar todos os parâmetros desse modelo, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Estes pontos correspondem a pontos axiais. Para a classe de experimentos 2^K , deve-se realizar $2k$ corridas axiais e o planejamento passa a ser denominado de Planejamento Fatorial Completo ou Estrela. O nível adotado no ponto axial é calculado com base na Equação 3 abaixo (BARROS NETO *et al.*, 2002).

$$\alpha = F^{1/4} \quad [3]$$

Onde F é o número de experimentos na parte fatorial (no presente caso $F = 8$ e $\alpha = 1,68$).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma do processo utilizado para as formulações de Ecoflex® e amido de mandioca estudadas e as respectivas caracterizações físicas e químicas, encontram-se na Figura 10 abaixo:



3.1. Materiais

Os materiais usados neste trabalho estão descritos a seguir:

1. Amido de Mandioca em pó (fornecido pela Amidos Naviraí)
2. Acetona (Synth)
3. Anidrido Maleico 99% (Sigma-Aldrich)
4. Hidróxido de Sódio (Nuclear)
5. Ecoflex[®] (fornecido pela BASF)
6. Glicerol (fornecido pela Synth)

Todos os reagentes usados foram de grau analítico.

As propriedades físico-químicas do poliéster sintético usado neste trabalho, denominado Ecoflex[®], encontram-se na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6: Propriedades do Ecoflex F BX 7011.

PROPRIEDADE	UNIDADE	MÉTODO DE TESTE	VALOR
Densidade mássica	g/cm ³	ISO 1183	1,25 - 1,27
Índice de fluidez, 190°C / 2,16 kg	g/10 min	ISO 1133	2,7 - 4,9
Volume fundido – MVR - 190°C / 2,16 kg	mL/10 min.	ISO 1133	2,5 – 4,5
Ponto de fusão	°C	DSC	110 - 120
Ponto de amolecimento Vicat	°C	ISO 306	91
Dureza Shore D	----	ISO 868	32

Fonte: <http://www.basf.com.br>

3.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a preparação das blendas encontram-se listados a seguir:

- ✓ Misturador de laboratório da MH Equipamentos (Laboratório de Biomateriais/FEQ/UNICAMP);
- ✓ Prensa hidráulica com aquecimento da MH Equipamentos (Laboratório de Biomateriais/FEQ/UNICAMP);
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura da Leica, Modelo LEO 440i (LRAC/FEQ/UNICAMP);
- ✓ Máquina de Ensaio Universal da Kratos (SABIC Innovative Plastics);
- ✓ Calorímetro Exploratório Diferencial da TA Instruments, Modelo 2920 (DTP/FEQ/UNICAMP);
- ✓ Espectroscópio de Infravermelho com Transformada de Fourier da Perkin Elmer, Modelo Spectrum 2000 (Central Analítica/IQ/UNICAMP);
- ✓ Difrátômetro de Raios X da Phillips, Modelo X-Pert (LRAC/FEQ/UNICAMP);
- ✓ Analisador Rápido de Viscosidade – RVA (Embrapa – RJ);
- ✓ Extrusora de sopro da marca AX Plástico (Laboratório de Biomateriais/FEQ/UNICAMP).

3.3. Métodos

3.3.1. Otimização da reação de esterificação do amido de mandioca

Um Planejamento Fatorial Completo (2^3 ensaios fatoriais + 3 ensaios no ponto central + 6 ensaios axiais) foi adotado para a otimização da reação de esterificação do amido de mandioca com o Anidrido Maleico em escala laboratorial.

As seguintes variáveis independentes foram analisadas em dois níveis: razão em massa anidrido/amido, razão em massa catalisador/amido e tempo de reação.

Já a variável dependente do planejamento aplicado foi o Grau de Substituição do amido, o qual foi determinado através de retrotitulações.

A Tabela 7 mostra os níveis reais e codificados adotados das variáveis independentes estudadas.

Tabela 7: Intervalo de estudo das variáveis.

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Anidrido / Amido (m/m)	0,09	0,25	0,35	0,5	0,6
Catalisador / Amido (m/m)	0,03	0,10	0,2	0,3	0,37
Tempo (min)	0,68	30	75	120	150,7

A Tabela 8 mostra a matriz usada para a execução dos experimentos.

Tabela 8: Matriz aplicada para execução dos experimentos.

Ensaio	Anidrido/Amido	Catalisador/Amido	Tempo
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Para a execução desses ensaios, tomou-se como base a metodologia desenvolvida por XU *et al.* (2004).

Inicialmente, usou-se um reator de fundo redondo com 3 bocas e capacidade de 100 mL, onde foram adicionados 20 g de amido de mandioca, seguida do Anidrido Maleico em 50 mL de Acetona. Esta mistura foi mantida sob agitação, refluxo e aquecimento até que a temperatura do meio reacional ficasse em torno dos 60 °C. Em seguida, a reação transcorreu com a adição do catalisador (uma solução aquosa de NaOH 50%). Finalmente, executou-se a filtração, lavagem com acetona e

secagem do produto em estufa a vácuo por 24 h, a 60 °C. A temperatura reacional não foi variada pelo fato de se ter escolhido a acetona como meio reacional, um solvente que deve ser usado em baixas temperaturas, em função de sua alta volatilidade.

3.3.2. Preparação das blendas do amido modificado mais altamente substituído e do amido nativo com o Ecoflex®

Escolheu-se o amido modificado com maior grau de substituição para preparar as blendas com Ecoflex® e comparar os resultados com as mesmas blendas obtidas com amido nativo. A Tabela 9 resume a composição das blendas estudadas.

Tabela 9: Composição das formulações estudadas.

FORMULAÇÃO	COMPOSIÇÃO (% EM MASSA)
Ecoflex®/amido modificado/glicerol	62,5/30/7,5
Ecoflex®/amido modificado/glicerol	37,5/50/12,5
Ecoflex®/amido nativo/glicerol	62,5/30/7,5
Ecoflex®	100

O preparo das blendas consistiu na adição do Ecoflex® num misturador intensivo (Drais), para uma inicial moagem. Em seguida, adicionou-se o amido (nativo ou modificado) e o glicerol. A proporção em massa de amido/glicerol foi fixada em 80/20, com base em trabalhos da literatura para a plastificação do amido (ALMEIDA, 2005). Todas as misturas foram mantidas na Drais até que a completa fusão dos componentes da blenda fosse observada.

3.3.3. Confeção das placas

As placas foram confeccionadas pelo processo de termo-prensagem. As peças foram fabricadas utilizando um molde composto de 3 peças de aço inoxidável de 200 mm x 200 mm com 1,5 mm de espessura, sendo uma delas vazada ao meio.

O procedimento de obtenção das placas por esse método consistiu primeiramente na colocação de uma folha de teflon (utilizado como desmoldante) entre as placas do molde.

Em seguida, cerca de 25 g do material a ser prensado foi colocado no centro do molde. A terceira peça foi colocada sobre o material coberto com o teflon (formando um sanduíche) e o conjunto foi levado à prensa previamente aquecida a 110 °C.

Através de termostatos e sob uma pressão de 6 toneladas, a temperatura da prensa foi mantida em 110 °C por 3 minutos.

Após esse período, o molde foi colocado na parte fria da prensa, por cerca de 5 minutos, para posterior resfriamento.

3.3.4. Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram confeccionados conforme a Norma ASTM D 638 – Tração – Tipo IV.

Para o recorte dos corpos de prova nas placas produzidas, utilizou-se um molde vazado de aço, com as seguintes dimensões: comprimento igual a 115 mm; espessura igual a 25 mm; comprimento útil igual a 35 mm e largura da seção estreita igual a 5 mm (Figura 11).



Figura 11: Molde vazado utilizado para a preparação de corpos de prova para os ensaios mecânicos de tensão x deformação, segundo a Norma ASTM D 638.

Após esse procedimento, o corpo de prova foi extraído de dentro do molde e condicionado a uma umidade relativa de 50%, por 24 h, para posterior realização dos ensaios mecânicos.

3.3.5. Processamento da melhor formulação à base de Ecoflex[®]/amido/glicerol

A formulação à base de Ecoflex[®] /amido modificado/glicerol, na proporção em massa de 62,5/30/7,5, respectivamente, foi processada na extrusora de sopro. As zonas de temperatura foram Z1=85°C, Z2=135°C e Z3=160°C, com rotação de 25 rpm.

3.4. Caracterizações dos amidos

A seguir serão descritas as metodologias empregadas para a caracterização do amido de mandioca modificado mais altamente substituído, bem como para o amido nativo.

3.4.1. Grau de Substituição (GS)

O Grau de Substituição do amido de mandioca modificado foi obtido através de uma retrotitulação (MILADINOV *et al.*, 2000).

Para a realização desse procedimento, pesou-se cerca de 1 g do amido modificado e dissolveu-se o mesmo em 15 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,5 M, mantida sob agitação e aquecimento. Esta solução foi então mantida em repouso por 48 h a temperatura ambiente e, finalmente, titulada com uma solução aquosa de HCl 0,5 M. Adotou-se o Azul de Bromotimol como indicador da titulação, já que sua faixa de viragem (pH 6-7) é adequada para a detecção do ponto final da titulação.

O GS foi calculado com base na Equação 4:

$$GS = M_{FA} \times MW_{AN} / [W - M_{FA} (MW_{FA} - MW_{H_2O})] \quad [4]$$

Onde:

W = massa pesada de amido

M_{FA} = nº mols de Anidrido Maleico

MW_{FA} = massa molar do Anidrido Maleico (98)

MW_{H_2O} = massa molar da Água (18)

MW_{AN} = massa molar de uma unidade de Glicose (162)

Para se calcular o nº mols de Anidrido Maleico inserido na molécula de Glicose, considerou-se o seguinte:

nº mols de Anidrido Maleico = nº mols totais de NaOH - nº mols de NaOH em excesso.

nº mols de NaOH em excesso = nº mols de HCl usado na titulação.

3.4.2. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de FT-IR foi empregada para a confirmação da modificação química do amido. O amido nativo e o modificado foram misturados com o KBr de grau analítico. Os espectros de FT-IR foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e com um número total de 32 scans, numa faixa de frequência que variou de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.4.3. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X foi usada para que se pudesse verificar se a modificação química alterou a parte cristalina do amido.

Para isso, as amostras foram fixadas em suporte de vidro e analisadas, a temperatura ambiente, com fonte de radiação $\text{Cu-K}\alpha$, com voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram feitas com 2θ entre 5 e 50° , sendo a velocidade de varredura de 1° min^{-1} , o passo de $0,02^\circ$ e o tempo de passo de 1,0 segundo.

3.4.4. Ensaio em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)

Para a análise das propriedades de pasta dos amidos foi utilizado um Analisador Rápido de Viscosidade (RVA). As suspensões de amido (2,5 g em 25 mL de água) passaram por um programa de aquecimento e resfriamento. Do gráfico obtido foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura de pasta, viscosidade máxima (pico), quebra de viscosidade e tendência à retrogradação.

3.5. Caracterizações das blendas de Ecoflex[®]/amido nativo ou modificado/glicerol

A seguir serão descritas as metodologias empregadas para a caracterização das blendas de Ecoflex[®]/amido modificado mais altamente substituído/glicerol, bem como de Ecoflex[®]/amido nativo/glicerol, obtidas pelo processo de termo-prensagem.

3.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi empregada para a obtenção de parâmetros térmicos essenciais na caracterização das amostras, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

As amostras com massa na faixa de 5 mg foram seladas em porta-amostras de alumínio, aquecidas a 20 °C/min até 200 °C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos até a completa fusão de todos os cristalitos, apagando-se a história térmica do polímero. Em seguida, resfriou-se a uma taxa de 20 °C/min até -100 °C, mantendo-se nesta temperatura por 5 minutos, e então um novo aquecimento a 20 °C/min até 200 °C foi realizado.

O gás usado para promover o resfriamento das amostras foi o Nitrogênio, a uma vazão de 50 mL/min.

3.5.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi usada para que se pudesse verificar se a blendagem com os amidos alterou o grau de cristalinidade do poliéster biodegradável estudado.

Para isso, as amostras foram fixadas em suporte de vidro e analisadas, a temperatura ambiente, com fonte de radiação Cu-K α , com voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram feitas com 2θ entre 5 e 50°, sendo a velocidade de varredura de 1° min⁻¹, o passo de 0,02° e o tempo de passo de 1,0 segundo.

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia de varredura foi a ferramenta usada para se avaliar a morfologia das superfícies fraturadas das blendas, bem como a adesão interfacial entre os polímeros que constituíram as misturas poliméricas.

Todas as amostras foram examinadas usando uma voltagem de aceleração de 20 kV.

A técnica de observação das amostras no MEV consiste basicamente nas seguintes etapas:

- a. Fratura da espécie a ser analisada em Nitrogênio Líquido;
- b. Fixação das espécies no porta-amostra por meio de uma fita de carbono. Deve-se dispor as amostras de forma que as superfícies fraturadas estejam voltadas para fora do porta-amostra, favorecendo sua observação;
- c. Recobrimento das amostras com uma delgada película de ouro, por 250 segundos, em um metalizador. Esse recobrimento é feito com o intuito de proporcionar contato elétrico entre a superfície a ser observada e o porta-amostra;
- d. Introdução no porta-amostra dentro do MEV, retirada de ar presente na câmara, gerando vácuo e análise da superfície fraturada.

3.5.4. Ensaio de Resistência à Tração

O ensaio de resistência à tração é um dos mais utilizados para se estudar as propriedades mecânicas dos materiais, sendo também adotado aqui para se examinar o efeito da blendagem do amido com o Ecoflex® nas propriedades deste último. Para isso, realizou-se o ensaio segundo a Norma ASTM D638 – Tração – Tipo IV, sob as seguintes condições:

Distância inicial entre garras: 25 mm

Célula de carga: 2000 kgf

Velocidade do ensaio: 50 mm/min

Temperatura do ensaio: 20 °C ± 2 °C

Umidade relativa do ar: 50% ± 5%

Para cada formulação foram realizados pelo menos cinco ensaios e os valores médios foram adotados.

3.6. Caracterizações da blenda de Ecoflex®/amido modificado/glicerol, obtida na forma de filmes soprados

A melhor formulação à base de Ecoflex®/amido modificado/glicerol foi obtida na forma de filmes, por meio do processo de extrusão por sopro e caracterizada através da técnica de MEV e dos ensaios de Resistência à Tração.

As condições empregadas para o MEV foram idênticas às empregadas para as blendas obtidas por termo-prensagem, já as empregadas para os ensaios de tração encontram-se a seguir.

3.6.1. Ensaio de Resistência à Tração

Com este ensaio avaliou-se as propriedades mecânicas dos filmes soprados, obtidos a partir da melhor formulação à base de poliéster/amido modificado/glicerol.

Para isso, realizou-se o ensaio segundo a Norma ASTM D 882-95a, sob as seguintes condições:

Distância inicial entre garras: 25 mm

Célula de carga: 50 kgf

Velocidade do ensaio: 5 mm/min

Temperatura do ensaio: 20 °C ± 2 °C

Umidade relativa do ar: 50% \pm 5%

Os filmes foram cortados em tiras com dimensões de 100 mm de comprimento e 25 mm de largura.

Para cada filme foram realizados pelo menos cinco ensaios e os valores médios foram adotados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Planejamento experimental da otimização do grau de substituição do amido de mandioca

Após a obtenção dos graus de substituição dos amidos, iniciou-se o tratamento dos mesmos no programa STATÍSTICA® v. 7.1. A Tabela 10 mostra a matriz usada no planejamento fatorial com os graus de substituição obtidos para os diferentes amidos sintetizados.

Tabela 10: Graus de substituição médios obtidos em cada um dos experimentos realizados.

Ensaio	Anidrido/Amido	Catalisador/Amido	Tempo	GS
1	-1	-1	-1	0,48
2	-1	-1	1	0,30
3	-1	1	-1	0,40
4	-1	1	1	0,45
5	1	-1	-1	0,44
6	1	-1	1	0,72
7	1	1	-1	0,60
8	1	1	1	0,38
9	-1,68	0	0	0,10
10	1,68	0	0	0,80
11	0	-1,68	0	0,28
12	0	1,68	0	0,34
13	0	0	-1,68	0,34
14	0	0	1,68	0,55
15	0	0	0	0,56
16	0	0	0	0,56
17	0	0	0	0,57

Na Tabela 11, apresentam-se os valores dos coeficientes de regressão, considerando-se um intervalo de confiança de 95%. O erro foi calculado com base nas réplicas realizadas no ponto central.

Tabela 11: Planejamento Experimental para a esterificação do Amido de Mandioca ($r^2 = 0,80$).

Termo/Interação	Coefficiente de Regressão	t (gl = 2)	p valor
Média	0,558	167,827	0,000036
(1) Anidrido/Amido (m/m) (L)	0,125	79,868	0,000157
(2) Catalisador/Amido (m/m) (Q)	-0,072	-42,066	0,000565
(3) Tempo (min) (Q)	-0,025	-14,308	0,004849
1L e 2L	-0,031	-15,309	0,004240
1L e 3L	0,024	11,635	0,007306
2L e 3L	-0,034	-16,534	0,003638

* r^2 – Coeficiente de Correlação

* t – Parâmetro estatístico t Student

* gl – Graus de liberdade

* p valor – Probabilidade de erro associada à aceitação dos resultados estatísticos

Pela Tabela 11, notou-se que tanto as variáveis estudadas, quanto as interações foram significativas, ou seja, apresentaram uma probabilidade de erro inferior a 5% associada a sua aceitação (p valor < 0,05).

Após a análise do planejamento foi possível propor um modelo quadrático considerando apenas os efeitos significativos, conforme a Equação 5.

$$GS = 0,558 + 0,125A - 0,072C^2 - 0,025T^2 - 0,031AC + 0,024AT - 0,034CT \quad [5]$$

Onde a razão anidrido/amido (A) é dada em massa/massa, a razão catalisador/amido (C) é dada em massa/massa e o tempo (T) é dado em minutos.

O ajuste destes parâmetros foi considerado satisfatório, uma vez que $0,8 < r^2 < 1,0$.

Pelo do Gráfico de Pareto, disponível na Figura 12, verificou-se que os efeitos da variável razão anidrido: amido (termo linear) e o da variável razão catalisador/

amido (termo quadrático) foram os mais significativos e que somente a primeira variável contribuiu positivamente para a resposta.

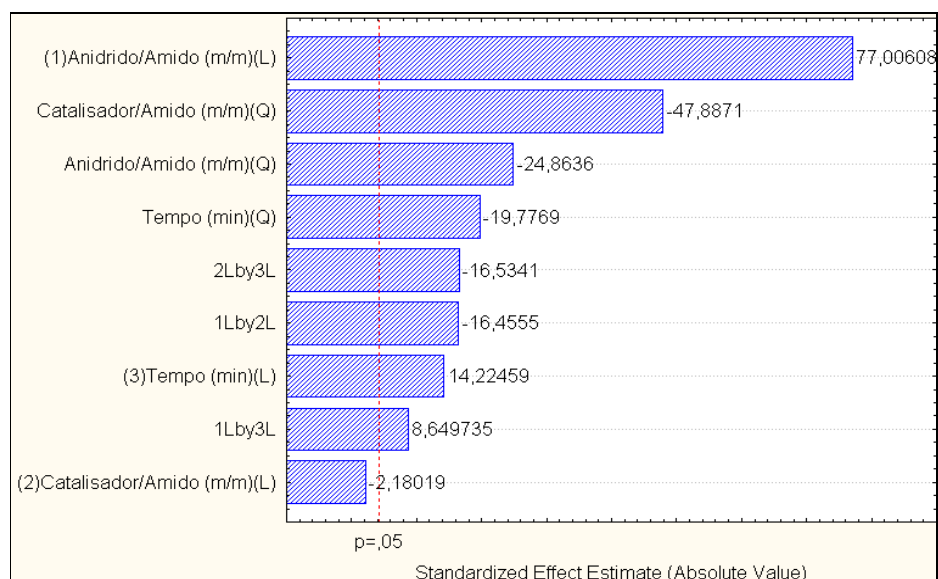


Figura 12: Gráfico de Pareto para o grau de substituição dos amidos estudados.

Com o modelo estatístico proposto, foi possível obter curvas de nível, que relacionam a variável de maior significância (razão anidrido/amido) com as outras duas variáveis (razão catalisador/amido e tempo) e fornecem faixas de trabalho para as variáveis em estudo que maximizam a resposta, como pode ser notado nas Figuras 13 e 14.

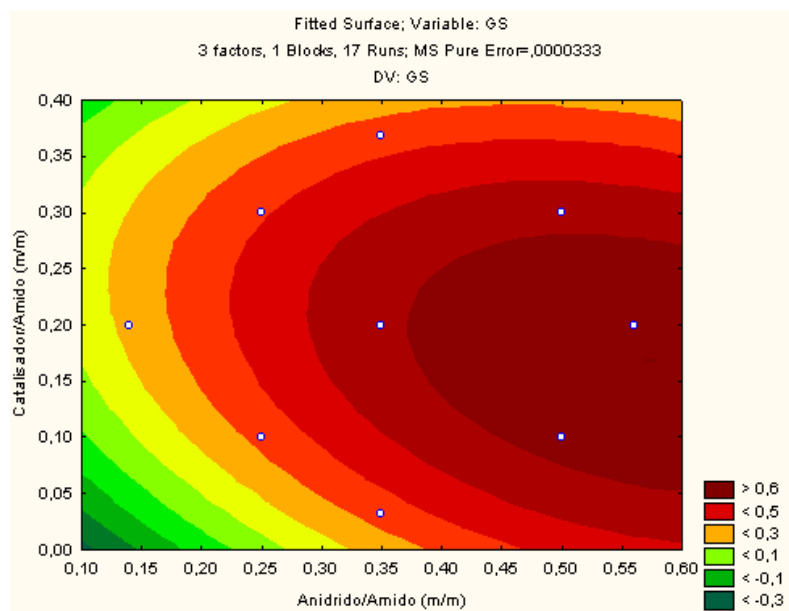


Figura 13: Curvas de nível em função do grau de substituição da razão anidrido/amido versus catalisador: amido.

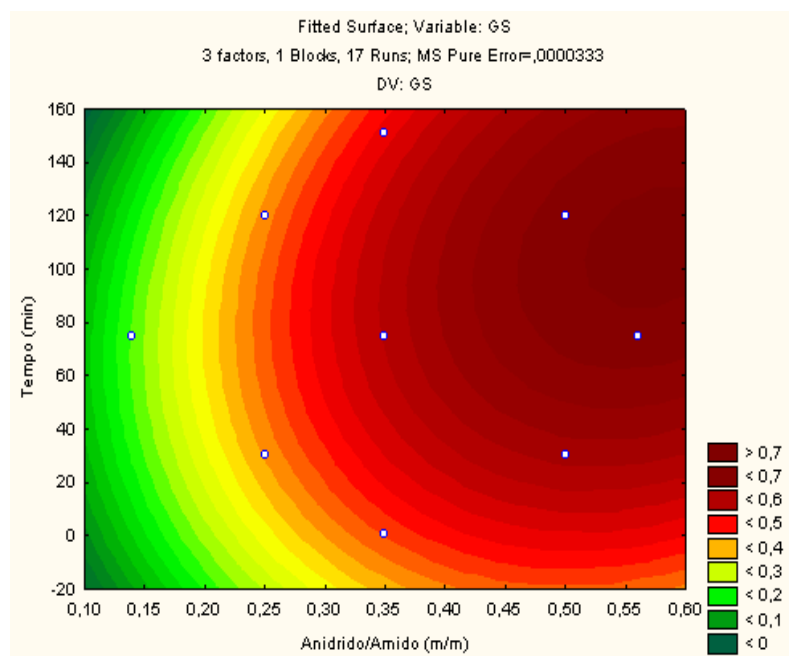


Figura 14: Curvas de nível em função do grau de substituição da razão anidrido/amido versus tempo.

Com o auxílio do planejamento experimental executado, pôde-se observar que o maior grau de substituição determinado por meio da retrotitulação (GS=0,80)

poderá ser obtido quando forem escolhidos uma razão em massa anidrido/amido acima de 0,4; razão em massa catalisador/amido acima de 0,10 e tempo de reação acima de 90 minutos.

4.2. Caracterizações empregadas para os amidos

4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 15 são mostrados os espectros de FT-IR dos amidos nativo e modificado, respectivamente.

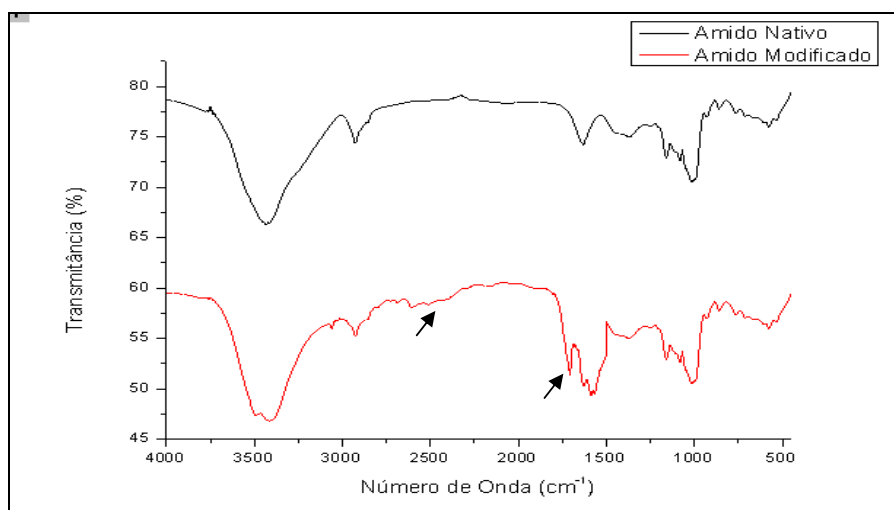


Figura 15: Espectro de FT-IR para o amido de mandioca nativo e modificado.

Analisando-se esses espectros, foi possível verificar a presença de algumas bandas de absorção características tanto para o amido de mandioca nativo, quanto para o modificado. Estas bandas estão reunidas na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Bandas comuns para as amostras de amido de mandioca nativo e modificado.

Atribuição	Número de Onda (cm ⁻¹)
δ CH ₂	757
δ C-O	1018
ν C-O	1081
ν C-O-C	1159
δ C-H	1373
δ O-H	1634
ν O-H	3435

δ...deformação angular ν...estiramento

Pôde-se observar no espectro do amido modificado a presença de uma banda em 1750 cm⁻¹, proveniente da deformação axial de C=O (ésteres), confirmando a modificação química desejada, e de uma banda em torno de 2550 cm⁻¹, proveniente da deformação angular de C=C da estrutura do anidrido.

Esses resultados permitiram que se sugerisse as seguintes fórmulas químicas para o amido de mandioca modificado:



4.2.2. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X dos amidos nativo e modificado são mostrados na Figura 16 abaixo.

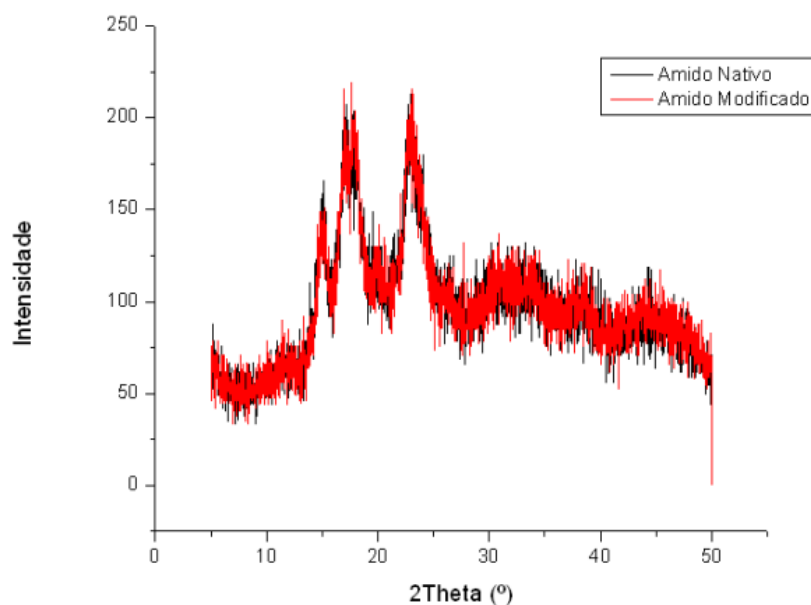


Figura 16: Difratogramas dos amidos de mandioca nativo e modificado.

Ambos os difratogramas apresentaram cristalinidade do tipo “A”, que é caracterizada por fortes reflexões em 2θ próximas a 15° e 23° e um dublete a 16° e 17° (IMBERTY *et al.*, 1988).

Assim, pode-se dizer que a modificação efetuada acabou ocorrendo predominantemente nas moléculas presentes na região amorfa dos grânulos.

4.2.3. Ensaio em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA)

Na presença de água e calor os grânulos de amido incham-se. Com o aquecimento, a temperatura de gelatinização é atingida e uma pasta é formada. As etapas deste processo encontram-se ilustradas nos Anexos 7 e 8.

Já com base na análise dos gráficos das Figura 17 e 18, bem como da Tabela 13, pode-se verificar o comportamento dos amidos nativo e modificado durante a gelatinização.

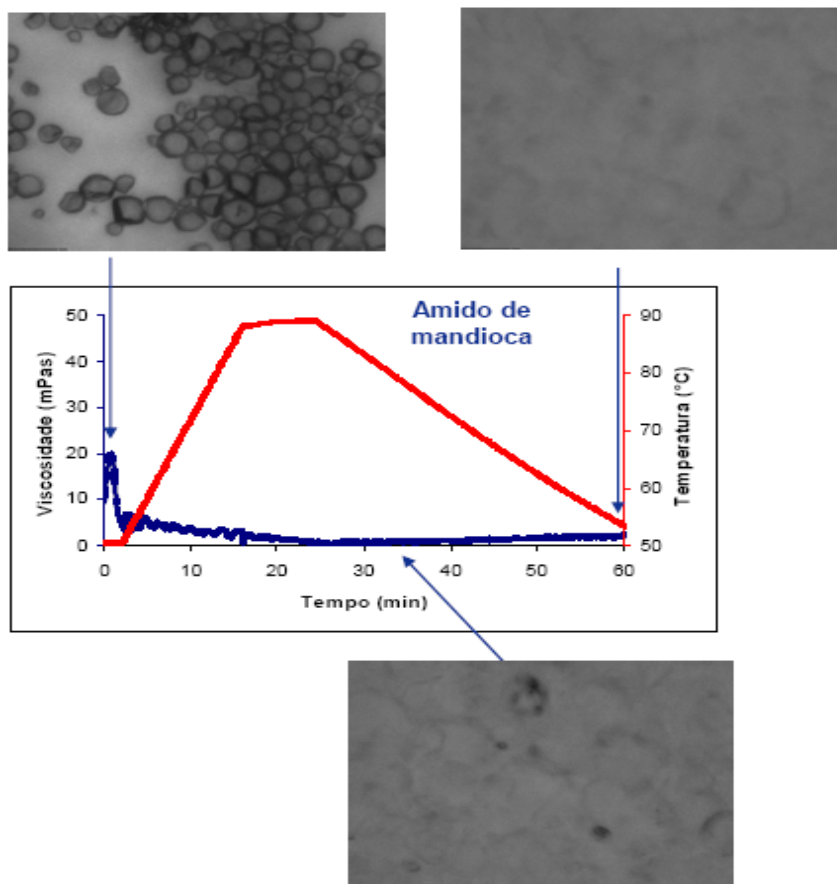


Figura 17: Viscoamiliograma obtido para o amido de mandioca nativo.

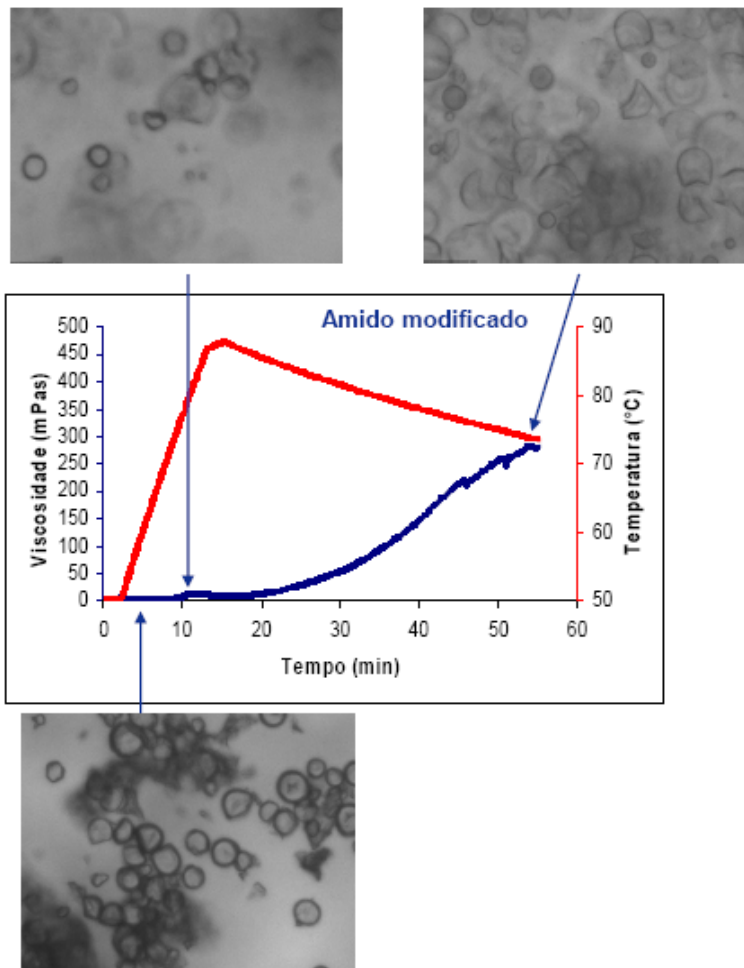


Figura 18: Viscoamiliograma obtido para o amido de mandioca modificado.

Tabela 13: Propriedades viscoamilográficas dos amidos estudados.

Tipo de Amido de Mandioca	Temperatura de Gelatinização (°C)	Pico de Viscosidade (mPa.s)	Quebra de Viscosidade (mPa.s)	Tendência à Retrogradação (mPa.s)
Nativo	65	20	5	Não observado na faixa estudada
Modificado	75	275	Não observado na faixa estudada	Não observado na faixa estudada

O que se observa é que o amido modificado mostrou uma temperatura de pasta e uma viscosidade máxima superiores as do amido nativo.

Isso pode ter sido decorrente do fato de, durante a modificação química, o amido de mandioca ter sido submetido a um processo de annealing, que consiste na exposição dos grânulos a uma temperatura ligeiramente abaixo da de gelatinização e, com isso, permite que ocorra uma re-organização molecular, com formação de uma estrutura mais organizada. Esta re-organização acaba, assim, elevando a temperatura de gelatinização dos grânulos de amido e a consistência (viscosidade) dos mesmos (CEREDA, 2003).

Quando submetidas ao resfriamento, as cadeias poliméricas de amidos (principalmente de amilose devido a sua estrutura linear) tendem a se re-associarem, devido à afinidade dos grupos hidroxilas para a formação de ligações de hidrogênio, acarretando um segundo aumento de viscosidade.

Esse fenômeno não é observado para ambos os amidos na faixa estudada. No entanto é preciso mencionar que o amido modificado, mostrou-se muito mais estável que o nativo, pelo fato de não apresentar nem mesmo a quebra de viscosidade, característica esta bastante importante para algumas aplicações tecnológicas.

Essa maior estabilidade também pode ser usada para confirmar a substituição dos grupos hidroxilas das moléculas de glicose do amido de mandioca por grupos ésteres.

4.3. Preparo das formulações à base de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol por termo-prensagem

Ao se fazer uma inspeção visual das formulações preparadas com 30 e 50% de amido modificado, notou-se que as formulações com 30% de amido modificado mostraram-se bem mais resistentes que as com 50%.

Em função disso, resolveu-se escolher a formulação à base de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol, na proporção em massa de 62,5/30/7,5, respectivamente, para os ensaios térmicos, de cristalinidade, morfológicos e mecânicos.

Formulações à base de Ecoflex[®]/amido nativo/glicerol, bem como com o Ecoflex[®] puro, também foram preparadas para posterior comparação com as à base de amido modificado.

4.4. Caracterizações empregadas para as blendas à base de Ecoflex[®]/amido/glicerol obtidas por termo-prensagem

4.4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As técnicas de análises térmicas têm sido empregadas como poderosas ferramentas na caracterização de blendas poliméricas, sobretudo a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Realizou um aquecimento (1º aquecimento), seguido de um rápido resfriamento e um 2º aquecimento, a fim de eliminar o histórico térmico da amostra e

fazer a detecção da temperatura de transição vítrea das formulações estudadas, no 2º aquecimento.

A eliminação do histórico térmico é empregada quando a amostra é submetida a uma taxa de resfriamento baixa e irregular, como normalmente acontece nos processos de injeção ou prensagem, fazendo com que a amostra passe a apresentar uma cristalinidade final muito maior, o que pode afetar a determinação de sua cristalinidade e temperatura de transição vítrea.

Já a melhor detecção da temperatura de transição vítrea é possível no segundo aquecimento, pelo fato dele corresponder a fusão de uma região cristalina menor que no primeiro aquecimento, em função do rápido resfriamento, o que acaba permitindo a visualização da T_g na fase amorfa.

As curvas térmicas obtidas para as formulações à base de Ecoflex®/amido modificado/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m), Ecoflex®/amido nativo/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m) e do Ecoflex® puro, obtidas por termo-prensagem, encontram-se nas Figuras 19 a 21. Uma inspeção mais detalhada das mesmas poderá ser feita consultando-se os Anexos 1 a 6.

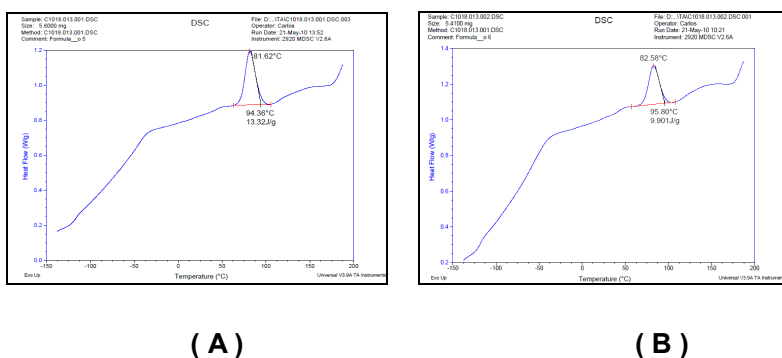


Figura 19: Curva referente ao resfriamento da blenda: (A) Ecoflex®/amido modificado/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m); (B) Curva referente ao resfriamento da blenda Ecoflex®/amido nativo/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m).

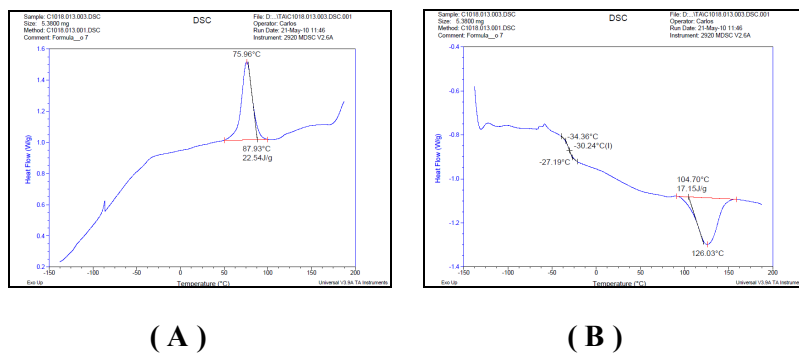


Figura 20: (A) Curva referente ao resfriamento do Ecoflex[®] puro; (B) Curva referente ao 2º aquecimento do Ecoflex[®] puro.

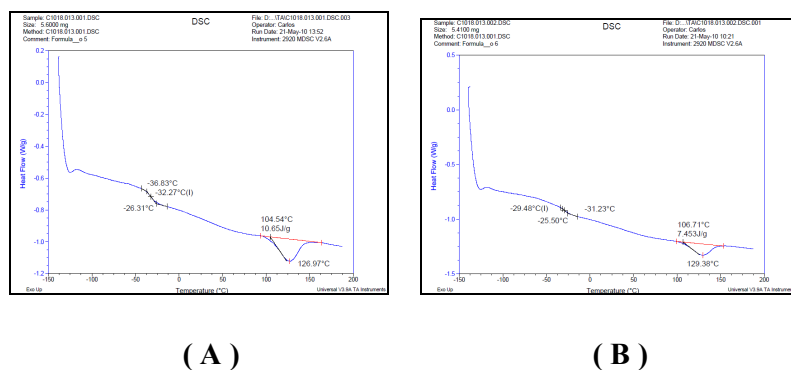


Figura 21: (A) Curva referente ao 2º aquecimento da blenda Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m); (B) Curva referente ao 2º aquecimento da blenda Ecoflex[®]/amido nativo/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m).

Os parâmetros térmicos obtidos através dessas curvas encontram-se na Tabela 14 abaixo.

Tabela 14: Parâmetros térmicos obtidos para as formulações estudadas.

Formulação	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
Ecoflex [®] + amido mod.	-32,27	126,97	10,65	81,62	13,32
Ecoflex [®] + amido nat.	-25,50	129,38	7,453	82,58	9,90
Ecoflex [®]	-30,24	126,03	17,15	75,96	22,54

A análise dos parâmetros térmicos mostrados na Tabela 14 revelou que as formulações à base de amido apresentaram os valores das entalpias de fusão e cristalização inferiores aos do poliéster puro. Isto pode ser justificado pelo fato de que a adição dos amidos ao poliéster acaba reduzindo sua cristalinidade.

No entanto, notou-se que essa redução da cristalinidade do poliéster foi menos expressiva com a adição do amido modificado.

Isso pode ter sido decorrente do fato de que o amido modificado é capaz de formar interações químicas mais efetivas com o poliéster, as quais acabam ordenando e aproximando as cadeias do poliéster e, com isso, propiciando uma cristalização maior do mesmo que no caso do amido nativo, onde essas interações químicas não estão presentes, em função da incompatibilidade dos componentes da formulação. No entanto, estudos futuros ainda precisam ser realizados para uma melhor verificação desse efeito.

Tal efeito poderá ser verificado nos ensaios de resistência à tração, que serão exibidos mais adiante, através da obtenção de maiores valores de tensão na ruptura para a blenda com o amido esterificado.

No que se refere à temperatura de transição vítrea, pode-se dizer que a incorporação do amido modificado não alterou significativamente a transição vítrea do poliéster.

A presença de uma única temperatura de transição vítrea deslocada para o componente majoritário, em ambas as formulações estudadas, tornou possível a classificação das mesmas como imiscíveis, do ponto de vista termodinâmico, o que

deverá ser comprovado mais adiante, nas análises das micrografias destas formulações.

4.2.2. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as formulações à base de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m), Ecoflex[®]/amido nativo/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m) e do Ecoflex[®] puro, obtidas por termo-prensagem, encontram-se na Figura 22.

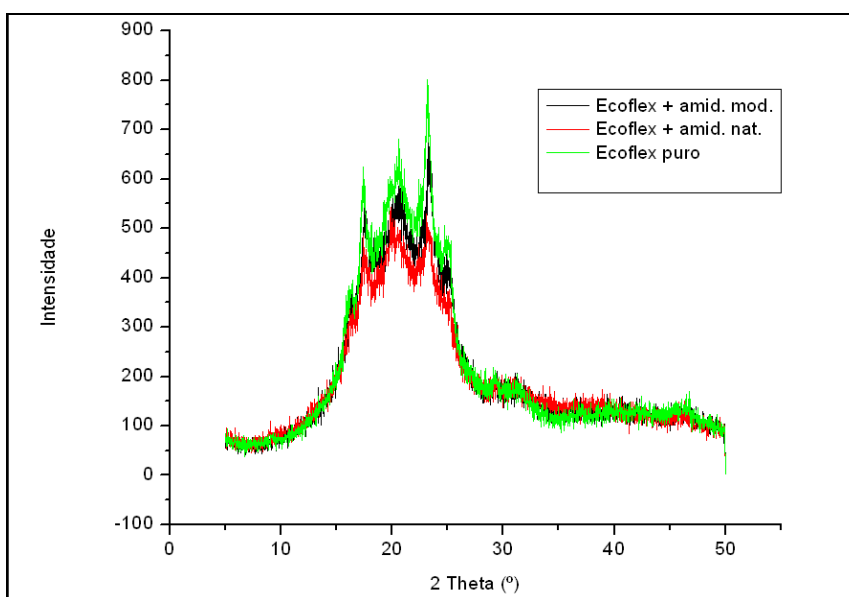


Figura 22: Difratogramas das formulações estudadas obtidas por termo-prensagem.

Como mostram os difratogramas, as blendas à base de amido apresentaram os picos característicos do poliéster, mas com intensidades inferiores, o que tornou possível concluir que a adição dos amidos reduziu a cristalinidade do mesmo.

No entanto, essa redução foi menos pronunciada para a adição do amido modificado, como já verificado nos ensaios de DSC, através da avaliação dos valores das entalpias de fusão e de cristalização. Portanto, de alguma forma o amido modificado não interfere na cristalização do poliéster estudado, o que incentiva um estudo futuro para se entender como isso acontece.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 23 a 25 são apresentadas, respectivamente, as micrografias das superfícies fraturadas das blendas de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol, Ecoflex[®]/amido nativo/glicerol, bem como da superfície do Ecoflex[®] puro. Essas blendas foram preparadas por termo-prensagem, na proporção em massa de 62,5/30/7,5 e adotando-se o amido/plastificante na proporção em massa de 80/20.

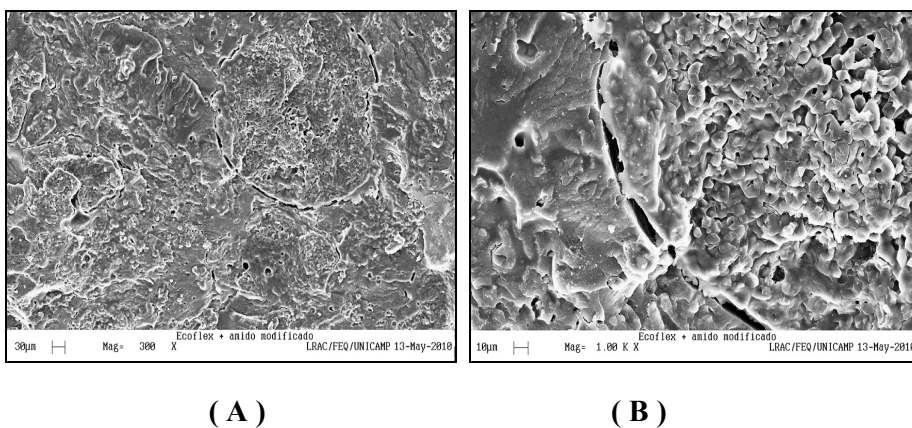


Figura 23: Micrografia da superfície fraturada da blenda Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol, obtida por termo-prensagem, na proporção de 62,5/30/7,5 % m/m, com aumento de 300x (A); 1000x (B).

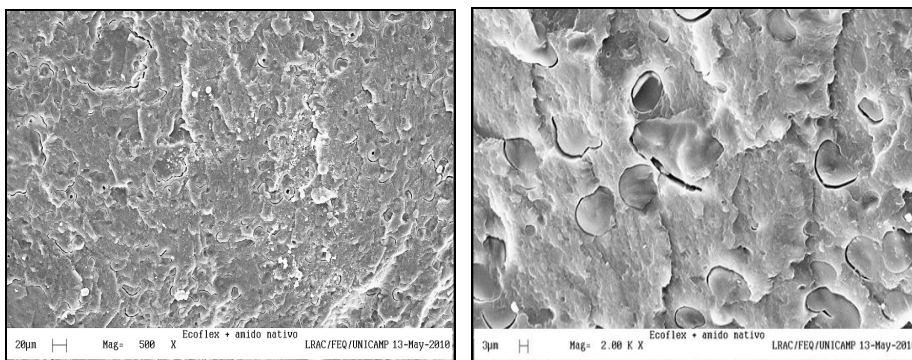


Figura 24: Micrografia da superfície fraturada da blenda Ecoflex®/amido nativo/glicerol, obtida por termo-prensagem, na proporção de 62,5/30/7,5 % m/m, com aumento de 500x (A); 2000x (B).

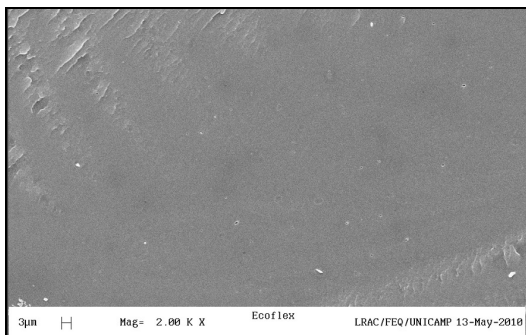


Figura 25: Micrografia da superfície fraturada do Ecoflex®, obtida por fusão termo-prensagem, com aumento de 2000x.

Inicialmente, foi possível observar que as amostras que continham o amido esterificado tiveram uma melhor adesão deste na matriz de poliéster, em função da modificação química ter propiciado o surgimento de interações interfaciais, como evidenciado nas Figuras 23 (A) e 23 (B). Isto se deve provavelmente à atração provocada pelo grupo éster inserido no amido, o que confere uma maior hidrofobicidade e, conseqüentemente, maior afinidade química com a matriz de poliéster.

No entanto, a dispersão do amido modificado na matriz de poliéster não foi homogênea. Talvez este fato seja decorrente do tipo de processamento utilizado (termo-prensagem).

O vazio que se observa nesta mesma figura se deve provavelmente ao processo de fratura criogênica da amostra.

Em contrapartida, as amostras que continham o amido nativo Figuras 24(A) e (B), não apresentaram uma boa adesão interfacial, embora a dispersão tenha sido melhor que no caso do amido modificado. Esta falta de adesão interfacial fica extremamente clara pela existência de vazios entre a fase de amido e a de poliéster, indicando que os grânulos estão se separando da matriz com facilidade.

Com relação à amostra contendo o Ecoflex[®] puro (Figura 25), pôde-se observar uma fase homogênea, mas com algumas fissuras, que foram decorrentes do processo de fratura criogênica.

Outro ponto a se destacar é que ambas as formulações apresentaram um mecanismo de separação de fases com uma fase descontínua (amido) dispersa em uma fase contínua (Ecoflex[®]), o que é característico de um sistema imiscível, do ponto de vista termodinâmico.

4.4.4. Ensaio de Resistência à Tração

Na Tabela 15, a seguir, têm-se os valores das tensões e alongamentos na ruptura para as blendas de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol, Ecoflex[®]/amido nativo/glicerol, bem como do Ecoflex[®] puro. Estas blendas foram preparadas por termo-prensagem, na proporção em massa de 62,5/30/7,5 e adotando-se o amido/glicerol na proporção em massa de 80/20.

Tabela 15: Resultados das propriedades mecânicas para o Ecoflex® e suas blends com o amido nativo e modificado, obtidas por termo-prensagem.

Amostras	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Ecoflex®/amido modificado/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m)	6,35 ± 0,54	32,48 ± 2,01
Ecoflex®/amido nativo/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m)	3,71 ± 0,31	10,04 ± 0,85
Ecoflex®	14,24 ± 1,21	207,47 ± 2,51

Pelos resultados da Tabela 15, notou-se que a blenda obtida com o amido modificado apresentou valores de tensão na ruptura superiores aos da blenda obtida a partir do amido nativo, como esperado, já que essa formulação apresentou uma maior cristalinidade, conforme já descrito nos ensaios de DSC e de DRX.

A adição do amido modificado também reduziu o comportamento elástico do poliéster. Isso pode ter sido decorrente do fato do mesmo ser capaz de formar interações químicas bem mais efetivas com o poliéster que o amido nativo, como já mencionado, as quais acabam limitando o escoamento das cadeias do poliéster.

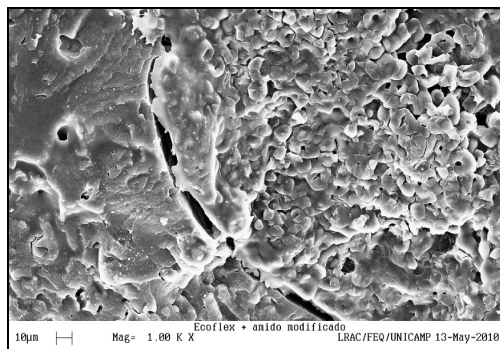
Deve-se destacar ainda, que esta redução foi bastante pronunciada pelo fato do amido modificado não estar disperso de forma homogênea na matriz de poliéster, conforme já relatado nos ensaios de MEV.

A fim de se comparar a influência do processamento em algumas propriedades do material, elegeu-se uma das formulações e preparou-se filmes soprados para posterior caracterização, cujos resultados serão apresentados a seguir.

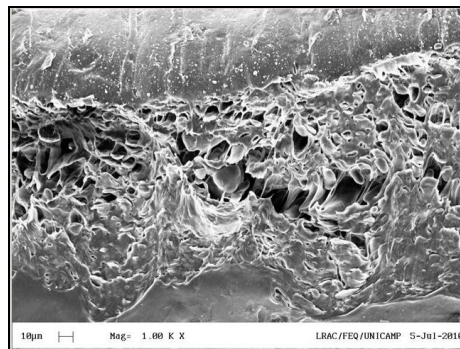
4.5. Caracterizações empregadas para a blenda a base Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol na forma de filmes soprados

4.5.1. Ensaios de MEV dos filmes soprados

Nas Figuras 26 (A) e (B) são apresentadas as micrografias das superfícies fraturadas dos filmes, obtidos por termo-prensagem e por extrusão por sopro, respectivamente, da formulação à base de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol, na proporção em massa de 62,5/30/7,5 e adotando-se o amido/plastificante na proporção em massa de 80/20.



(A)



(B)

Figura 26: Micrografia da superfície fraturada da blenda Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol, na proporção de 62,5/30/7,5 % m/m, com aumento de 1000x, obtida por termo-prensagem (A); extrusão de sopro (B).

Com base na análise das micrografias apresentadas anteriormente, verificou-se que o processo de extrusão por sopro melhorou a dispersão do amido modificado na matriz de poliéster.

Deve-se dizer ainda, que as condições de processamento usadas mantiveram o amido modificado na sua forma granular (não desestruturada), a qual manteve o mecanismo de separação de fases com uma fase descontínua (amido) dispersa em

uma fase contínua (Ecoflex[®]), o que é característico de um sistema imiscível, do ponto de vista termodinâmico.

4.5.2. Ensaios de Resistência à Tração dos filmes soprados

Na Tabela 16, a seguir, tem-se os valores das tensões e alongamentos na ruptura para as formulações à base de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol, na proporção em massa de 62,5/30/7,5 e adotando-se o amido/plastificante na proporção em massa de 80/20, bem como para o Ecoflex[®] puro, obtidas por termoprensagem e por extrusão por sopro.

Tabela 16: Resultados das propriedades mecânicas para as formulações a base de Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol e de Ecoflex[®], obtidas por termoprensagem e por extrusão por sopro.

Amostras	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Ecoflex [®] + 30% am. mod. ester (prensado)	6,35 ± 0,54	32,48 ± 2,01
Ecoflex [®] (prensado)	14,24 ± 1,21	207,47 ± 2,51
Ecoflex [®] + 30% am. mod. ester (soprado)	32,11 ± 5,81	214,12 ± 24,08
Ecoflex [®] (soprado) ¹	41,22 ± 9,32	821,82 ± 40,01

¹POVEDA (2008).

Com base nos dados de tensão na ruptura da Tabela 16, notou-se que houve um balanço entre duas forças, isto é, a perda de cristalinidade do Ecoflex[®] pela presença do amido modificado, tal como ocorreu com o material obtido por termoprensagem e o ganho de cristalinidade com o alinhamento das cadeias do Ecoflex[®], devido à possível orientação durante o sopro, que possibilitou que o material

soprado apresentasse valores de tensão na ruptura superiores aos do material prensado.

Já com base nos valores de alongamento na ruptura, pode-se dizer que o material soprado apresentou uma deformação superior ao do material prensado pelo fato do processamento em extrusora de sopro ter sido capaz de promover uma melhor dispersão do amido modificado na matriz de poliéster, como já verificado nos ensaios de MEV.

Assim, foi possível verificar que a formulação à base de poliéster/amido modificado/glicerol poderá ter aplicação tanto no setor de embalagens rígidas (ao ser processada por termo-prensagem), quanto no de embalagens flexíveis (ao ser processada em extrusora de sopro).

5. CONCLUSÕES

- O amido de mandioca com grau de substituição máximo de 0,80 pôde ser obtido através de um planejamento experimental, adotando-se as seguintes condições experimentais: razão em massa anidrido: amido de 0,50; razão em massa catalisador: amido de 0,10 e tempo de reação de 90 minutos;
- A modificação química por esterificação pôde ser confirmada por meio da presença das seguintes bandas de absorção no espectro de infravermelho do amido modificado: C=O (ésteres) e C=C;
- A técnica de Difração de Raios X permitiu concluir que os amidos nativo e modificado apresentaram picos de difração coincidentes;
- Os ensaios de RVA permitiram concluir que o amido modificado apresentou uma estabilidade bem superior a do amido nativo, a qual é de fundamental importância para muitas aplicações tecnológicas e que foi decorrente do

processo de modificação química realizado. A temperatura de pasta e o pico de viscosidade desse amido também foram superiores;

- As caracterizações térmicas (DSC) das blendas à base de Ecoflex®/amido (nativo ou modificado)/glicerol, obtidas por termo-prensagem, permitiram verificar que a blenda com o amido modificado apresentou entalpias de fusão e cristalização maiores que as apresentadas pela formulação com o amido nativo, o que foi decorrente do fato desta formulação ter apresentado uma cristalinidade maior que a verificada para a formulação com o amido nativo, o que também foi reportado pela técnica de DRX;
- As caracterizações morfológicas (MEV) destas blendas identificaram que a formulação com o amido modificado apresentou uma melhor adesão interfacial com a matriz de poliéster, mas a dispersão deste amido na matriz de poliéster não foi homogênea;
- As caracterizações mecânicas (ensaios de Resistência à Tração) destas formulações mostraram que a blenda com o amido esterificado apresentou valores de tensão e alongamento na ruptura superiores aos da formulação à base do amido nativo;
- Os ensaios de MEV da formulação à base de Ecoflex®/amido modificado/glicerol, obtida em extrusora de sopro, permitiram concluir que o material soprado apresentou uma dispersão do amido modificado na matriz de poliéster mais homogênea que a mostrada pelo material prensado e por meio dos ensaios de Resistência à Tração, verificou-se que o material soprado apresentou valores de tensão e alongamento na ruptura superiores aos do material prensado;

- Foi possível verificar que a formulação à base de poliéster/amido modificado/glicerol poderá ter aplicação tanto no setor de embalagens rígidas (ao ser processada por termo-prensagem), quanto no de embalagens flexíveis (ao ser processada em extrusora de sopro).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização da modificação do amido de mandioca com Anidrido Maleico e glicerol em Reômetro de Torque, a fim de que a modificação possa ser realizada na ausência de um solvente orgânico;
- Caracterização do amido obtido por modificação reativa (GS, FT-IR, DRX, RVA) e comparação com o amido obtido por modificação química;
- Ensaio de biodegradação de ambos os amidos;
- Processamento da formulação à base de Ecoflex[®]/amido esterificado por modificação reativa/glicerol, na proporção em massa de 62,5/30/7,5, em extrusora de sopro;
- Caracterização das propriedades mecânicas e morfológicas dos filmes e comparação com os obtidos com o amido modificado quimicamente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, J. A. C. Planeta Plástico. Porto Alegre: Sagra Luzatto, 2001, p. 218- 219.

ALMEIDA, W. B. de. Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado, plastificada com alquil epoxi estearato, com e sem pó de fibra de coco. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005, 70 p. Tese (Mestrado).

AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; LAURIENZO, P.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; RIMEDIO, R. Preparation and characterization of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer*, v. 41, n. 10, p. 3875-3881, 2000.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized strach: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, p. 111-122, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: UNICAMP, 2002. 401 p.

CAMPOS, P. B. Análise de trans reações ocorridas durante a obtenção de blendas poliméricas constituídas de poliésteres termoplásticos. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2008, 143 p. Tese (Doutorado).

CASADO, E. B. Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009, 79 p. Tese (Mestrado).

CEREDA, M. P. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 711 p.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. Fabricação de amido e sua utilização. São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982, 152 p.

DARAMOLA, B.; ADEGOKE, G. O. Production and partial characterization of food grade breadfruit acetylated starch. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v. 5, p. 50-54, 2007.

FERREIRA, F. B. Efeito da armazenagem em diferentes umidades relativas na propriedades de filmes de amido de inhame (*Discorea alata*) plastificados com glicerol e monoglicerídeo. Londrina: Universidade Estadual de Maringá, 2005, 140 p.

FREITAS Newton da Fonseca de. Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004, 89 p. Tese (Mestrado).

FUNKE, U.; BERGTHALLER, W.; LINDHAUER, M. G. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 293-296, 1998.

GIDLEY, M. J.; BOCIEK, S. M. *Journal of Chemistry Society*, v. 107, p. 7040-7044, 1985.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v. 58, p. 206-211, 1993.

HILL, S. E.; LEDWARD, D. A.; MITCHELL, J. R. Functional properties of food macromolecules. Grã Bretanha: 1998, 348 p.

HOSENEY, R. C.; ZELEZNAK, K. J.; MANHATTEN, D. A. A note on the gelatinization of starch. *Starch/Stärke*, v. 38, p. 407-409, 1986.

IMBERTY, A.; PEREZ, S. A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers*, v. 27, p. 1205-1221, 1988.

JENSEN, S. Emulsificantes com diferentes EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) em filmes de amido de mandioca. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2007, 150 p. Tese (Mestrado).

KARAN, L. B. Propriedades Funcionais de multi-misturas de amidos de milho, mandioca e cará e sua relação com as características físicas e moleculares, Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2003, 133 p. Tese (Doutorado).

LEACH, H. W. Gelatinization of Starch. New York: Academic Press Inc., 1965, p. 289-307.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Características físico-químicas de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 22, p. 65-69, 2002.

LINEBARK, D. R. The starch granules: organization and properties. *Bakers Digest*, v. 58, p. 16-21, 1984.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, v. 42, p. 6209-6219, 2001.

MATZINOS, P.; TSERKI, V.; KONTOYIANNIS, A.; PANAYIOTOU, C. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, p. 17-24, 2002.

MILADINOV, V. D.; HANNA, M. A. Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and Products*, v. 11, n. 1, p. 51-57, 2000.

MÜLLER, C. M. O. Estudo dos Processos de Transferência de Massa e Propriedades Mecânicas de Biofilmes de Amido de Mandioca Reforçados com Fibras de Celulose. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2007, 200 p. Tese (Doutorado).

NARAYAN, R. Impact of governmental policies, regulations and standards activities on an emerging biodegradable plastics industry. *Biodegradable Plastics and Polymers*, p. 261-272, 1994.

NARAYAN, R.; PISKIN, E.; YAVAZ, H. Starch based polymeric materials. *Turkish Plastics Foundation Journal*, p. 136-139, 2002.

OVIEDO, M. S. V. P. Efeito do tratamento ácido nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de mandioca. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1991. Tese (Mestrado).

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. Relatório Técnico n. 84. 396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial. São Paulo, 2006.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. *Food Hydrocolloids*, v. 19, n. 1, p. 123-132, 2005.

POVEDA, P. N. S. Estudo do efeito da radiação por feixe de elétrons nas propriedades de filmes de copoliéster alifático aromático. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008, 61 p. Tese (Mestrado).

RODRIGUÉZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, v. 39, n. 8, p. 840-846, 2006.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.

SINGH, J.; KAUR, L.; SINGH, N. Effect of Acetylation on Some Properties of Corn and Potato Starches. *Starch/Stärke*, v. 56, p. 586-601, 2004.

SOUZA, R. C. R, ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SWINKELS, J. J. M. Composition and properties of commercial native starches, *Starch/Stärke*, v. 37, p. 1-5, 1985.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHAR, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v. 5, p. 11-22, 1996.

VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. Botucatu: Universidade Estadual Paulista, 2003, 198 p. Tese (Doutorado).

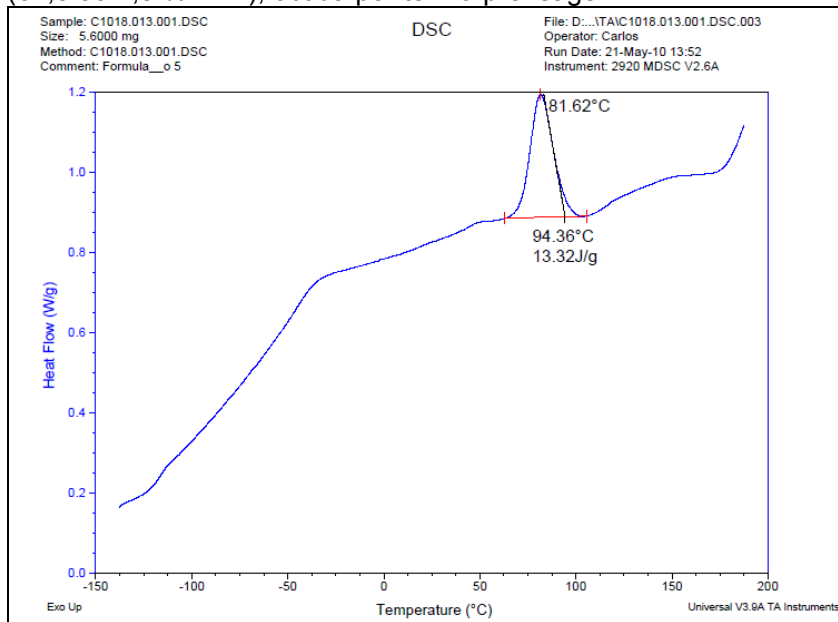
XU, Y.; MILADINOV, V.; HANNA, M. A. Synthesis and Characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, v. 81, n. 6, p. 734-740, 2004.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: A comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, v. 40, p. 1-7, 1988.

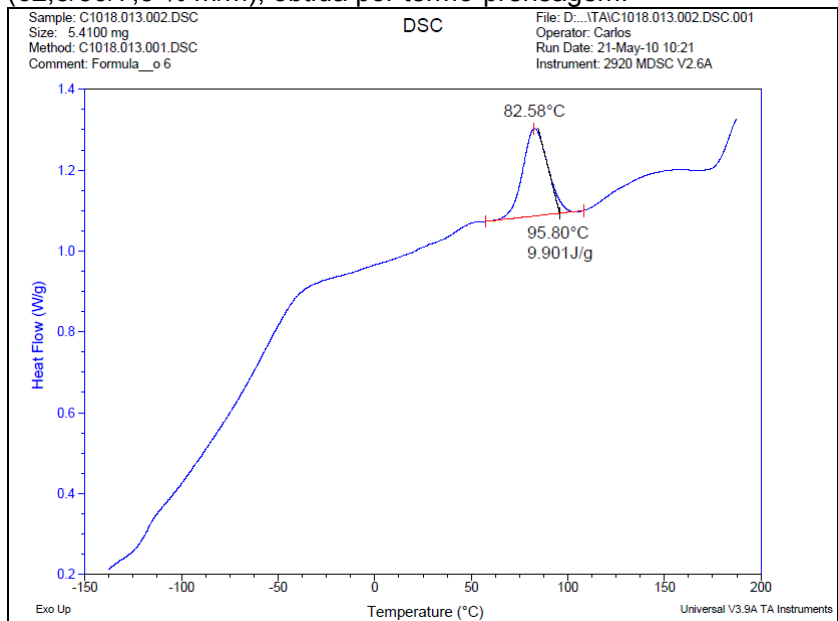
WURZBURG, O. B. Cross-linking starches. In: WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. Florida: CRC Press, 1989, p. 41-53.

8. ANEXOS

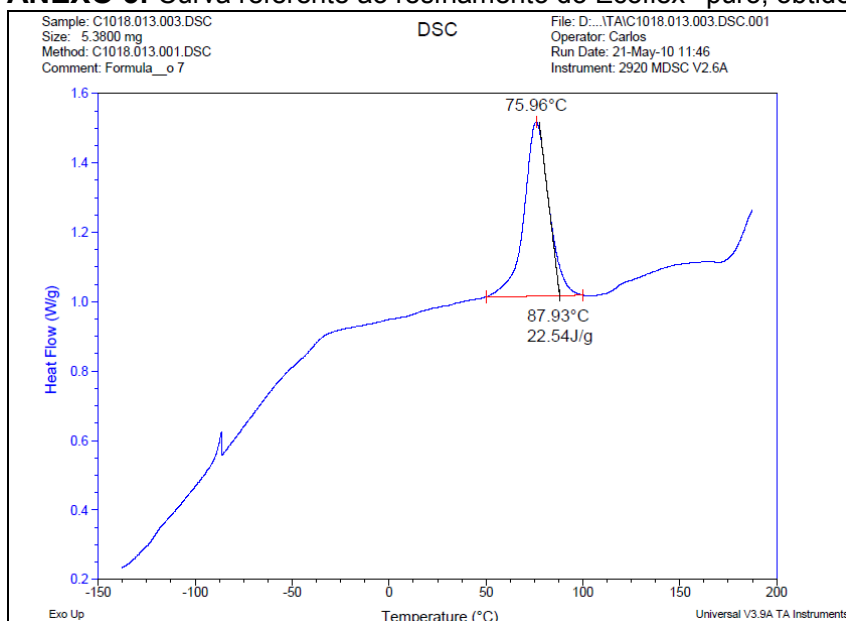
ANEXO 1: Curva referente ao resfriamento da blenda Ecoflex®/amido modificado/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m), obtida por termo-prensagem.



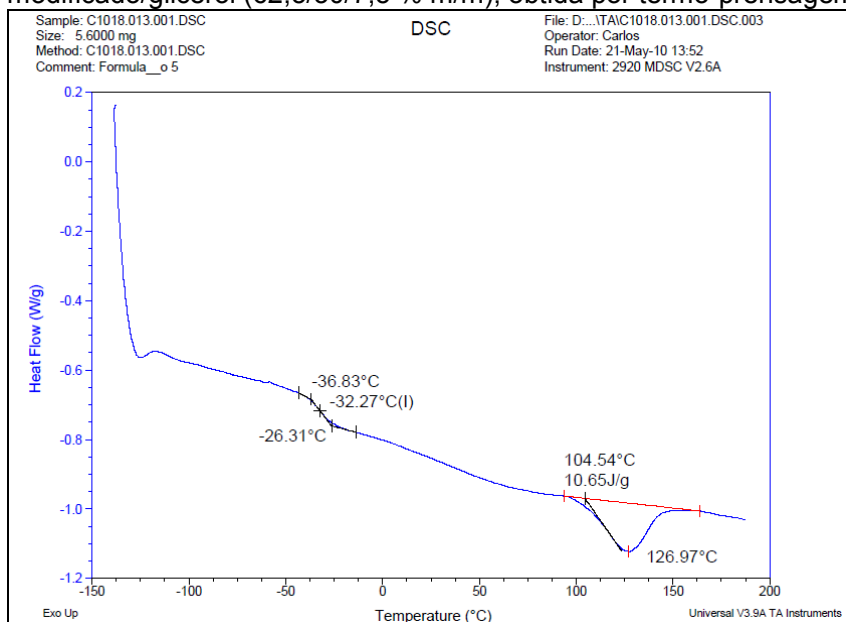
ANEXO 2: Curva referente ao resfriamento da blenda Ecoflex®/amido nativo/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m), obtida por termo-prensagem.



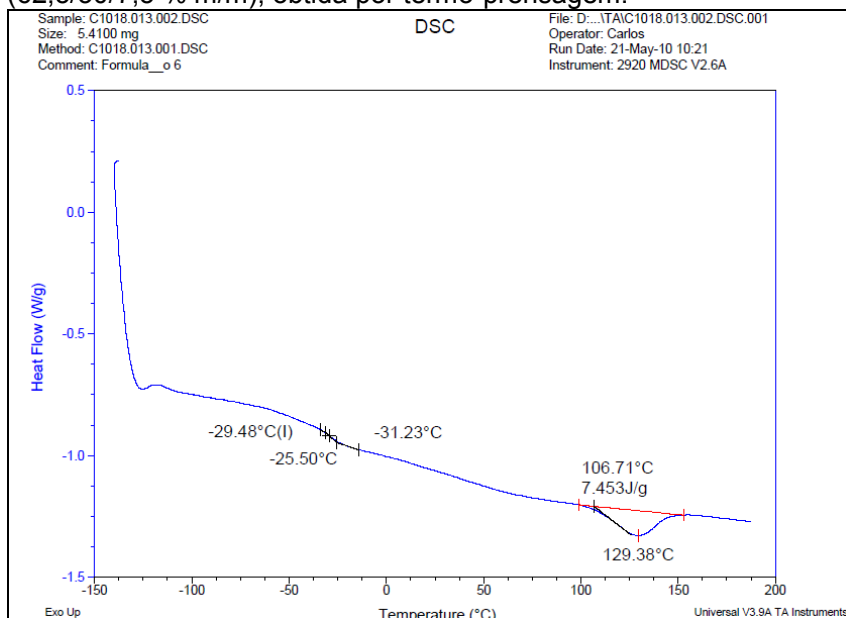
ANEXO 3: Curva referente ao resfriamento do Ecoflex[®] puro, obtido por termo-prensagem.



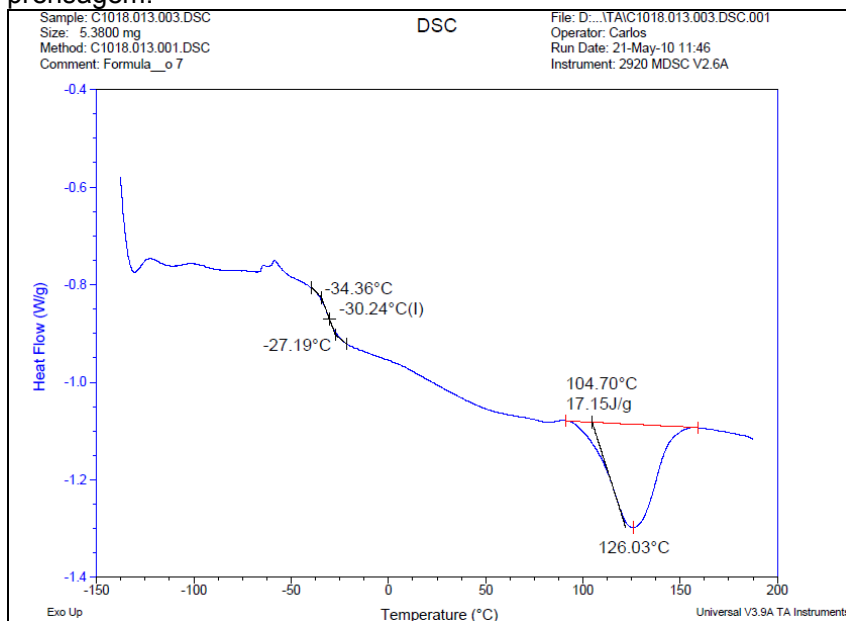
ANEXO 4: Curva referente ao 2º aquecimento da blenda Ecoflex[®]/amido modificado/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m), obtida por termo-prensagem.



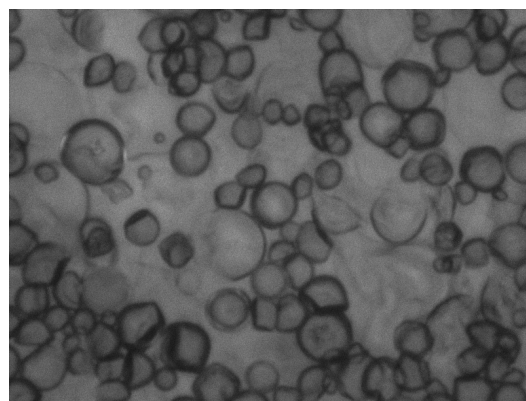
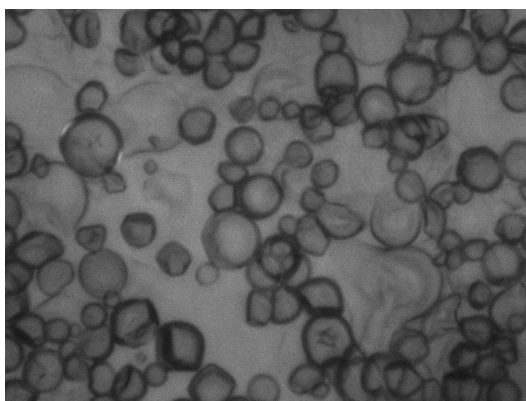
ANEXO 5: Curva referente ao 2º aquecimento da blenda Ecoflex®/amido nativo/glicerol (62,5/30/7,5 % m/m), obtida por termo-prensagem.



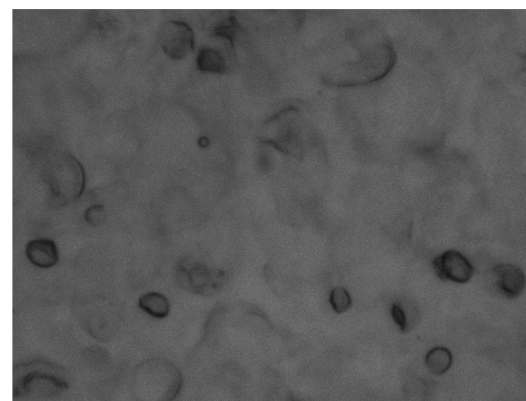
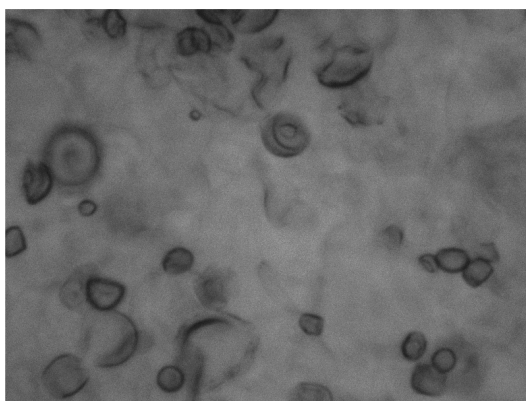
ANEXO 6: Curva referente ao 2º aquecimento do Ecoflex® puro, obtido por termo-prensagem.



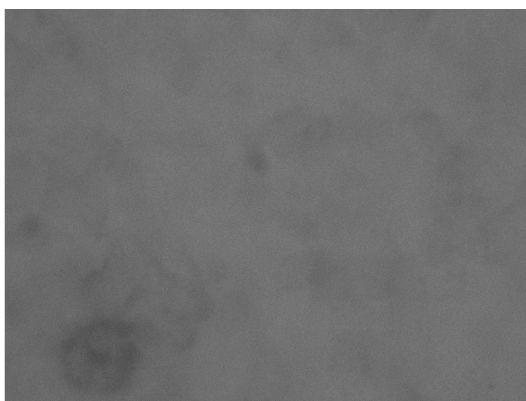
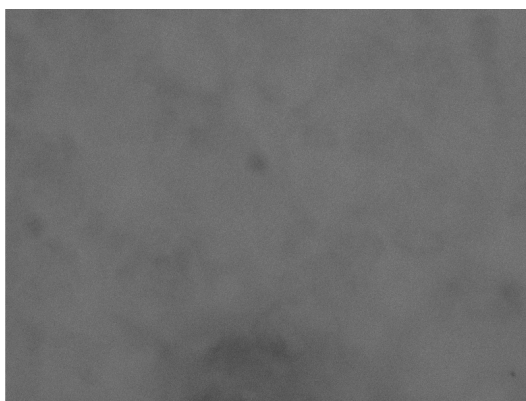
ANEXO 7: Ilustrações referentes ao processo de gelatinização do amido de mandioca nativo.



Fase Inicial

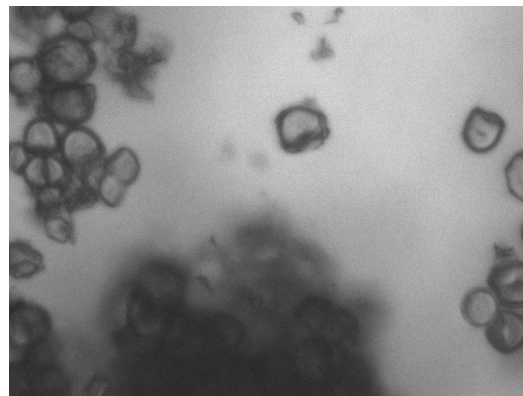
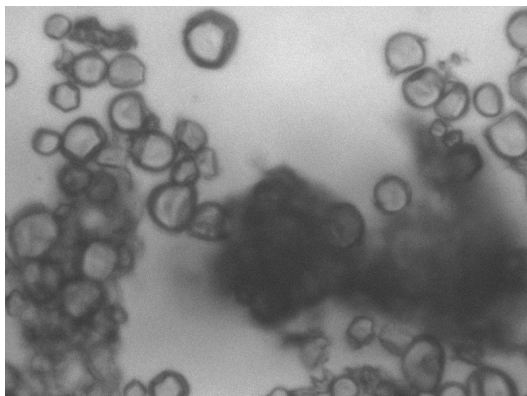


Fase Intermediária

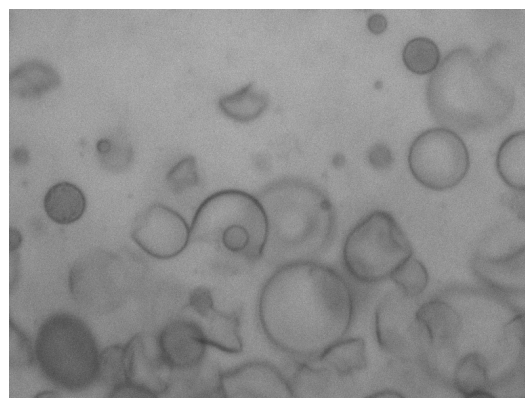
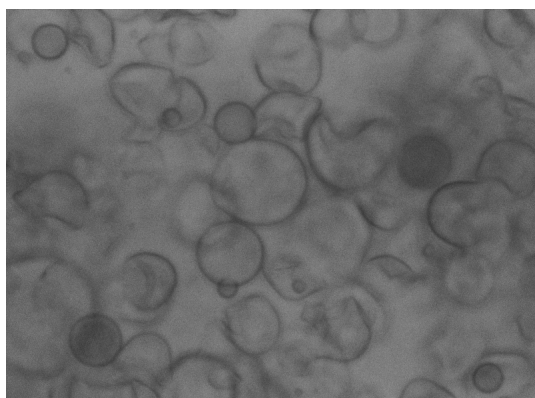


Fase Final

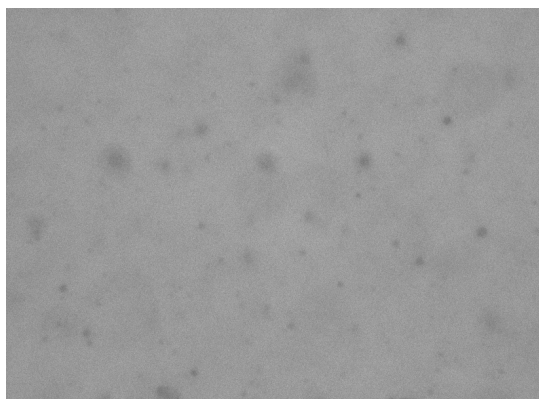
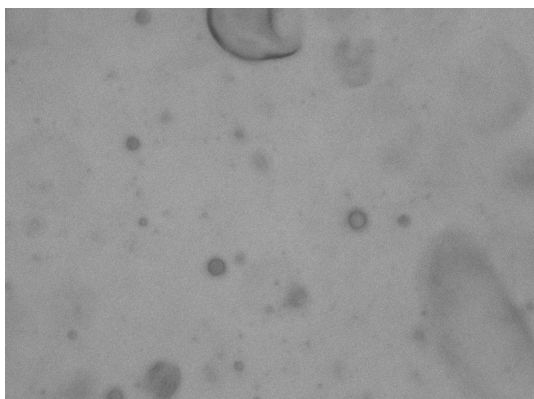
ANEXO 8: Ilustrações referentes ao processo de gelatinização do amido de mandioca modificado.



Fase Inicial



Fase Intermediária



Fase Final